SÉRIE A, N° 4465
N° D'ORDRE :
5313

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Colette FROIS

PREMIÈRE THÈSE

Influence de la pureté sur l'élimination des défauts réticulaires créés dans l'aluminium à basse température

DEUXIÈME THÈSE

Influence des défauts de structure et de la précipitation sur la transition état normal - état supraconducteur

Soutenues le 15 mars 1965 devant la Commission d'examen

MM. CHAUDRON G. — Président

BENARD J.
MICHEL A.
FRIEDEL J. — Examinateurs

SÉRIE A, N° 4465
N° D'ORDRE :
5313

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Colette FROIS

PREMIÈRE THÈSE

Influence de la pureté sur l'élimination des défauts réticulaires créés dans l'aluminium à basse température

DEUXIÈME THÈSE

Influence des défauts de structure et de la précipitation sur la transition état normal - état supraconducteur

Soutenues le 15 mars 1965 devant la Commission d'examen

MM. CHAUDRON G. — Président

BENARD J.
MICHEL A.
FRIEDEL J. — Examinateurs

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen..... M. ZAMANSKY

MM.	BRELOT	T Analyse supérieure
	PRENANT	T Anatomie et histologie comparée
	GRASSÉ	T Evolution des êtres organisés
	PREVOST	T Chimie Organique
	WYART	T Minéralo & Cristallo
	TEISSIER	T Zoologie
	MANGENOT	T Biologie végé. (Orsay)
	AUGER	T Physique quantique et relativité
	MONNIER	T Physiologie générale
	PIVETEAU	T Paléontologie
	ROCARD	T Physique ENS
	CARTAN	T Mathématiques ENS
	LAFFITTE N.	T Chimie générale
	COULOMB	T Physique du globe
Mlle	COUSIN	T Biologie animale SPCN
	CHRETIEN	T Chimie minérale
	BOCQUET	T Zoologie
	KASTLER	T Physique ENS
	EPHRUSSI	T Génétique
	RIVIERE	T Géologie SPCN & Sédiment (Orsay)
	GAUTHERET	T Biologie végétale PCB
	LUCAS R.	T Recherches Physiques
	TOHMAS A.	T Biologie cellulaire
	ARNULF	T Optique appliquée
	MORAND	T Physique enseignement
	SOLEILLET	T Physique PCB
	FORTIER	T Mécanique exp. des fluides
	DRACH	T Zoologie
	QUENEY	T Météo & Dynamique atmos.
	GALLIEN	T Embryologie
	EICHORN	T Botanique
	DE CUGNAC	T Biologie végétale SPCN
Mlle	CAUCHOIS	T Chimie physique
	THELLIER	T Physique du globe
	L'HÉRITIER	T Biologie générale Orsay
	GRIVET	T Radioélectricité Orsay
	PONCIN	T Mécanique générale
	DU BREIL	T Arith. & Théorie des nombres
	QUELET	T Chimie organique
	GAGNIARD	T Géophysique appliquée
	CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire
	CUVILLIER	T Micropaléontologie
	JUNG	T Géologie
	TRILLAT	T Microscopie et diffraction électro.
	WIEMANN	T Chimie organ. & struc.
	JACQUINOT	T Spectroscopie et Physique céleste (Orsay)
	VASSY	T Physique de l'atmosphère
	DESTOUCHES	T Théorie physique
	AMIEL	T Chimie générale
	HOCART	T Minéralo. & Cristalo.
	MATHIEU J.P.	T Physique optique
	COUTEAUX	T Cytologie
	MAY	T Zoologie
	CHOQUET	T Théorie des fonctions et topologie
	FELDMANN	T Biologie végétale marine
	GUINIER	T Physique des solides (Orsay)
	JOST	T Physiologie comparée
	FORTET	T Calcul des probabilités et Phys. Mathém.
	SCHWARTZ	T Calcul diff. & Intégral
	CHOUARD	T Physiologie végétale
	MALAVARD	T Aviation (Tech. Aéron.)
	NORMANT	T Synthèse organique
	BENARD	T Chimie minérale
	BUVAT	T Botanique PCB
	DUGUÉ	T Statistique mathématiques
	SOULAIRAC	T Psychophysiologie
	ULRICH	T Physiologie Vég. Appl.
	MARÉCHAL	T Optique théor. & appl.
	KIRRMANN	T Théories chimiques
	CHADEFAUD	T Botanique
Mlle	LE BRETON	T Physiol. de la nutrition
	LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie
	DEVILLIERS	T Anatomie & Histo compar.
	EHRESMANN	T Topologie algébrique
	FRANÇON	T Physique SPCN
	GLANGEAUD	T Géographie phys. & géol.
	GODEMENT	T Mathématiques MGP
	PISOT	T Technique math. de la phys.
	ROCH	T Géologie
	SCHATZMANN	T Astrophysique
	TERMIER	T Géologie générale
	ZAMANSKY	T Mathématiques générales
	LENNUIER	T Physique MGP
	RIZET	T Génétique Orsay
	ROUPHIER	T Géologie appliquée
Mme	TONNELAT	T Physique théorique
	DIXMIER	T Mathématiques MPC
	SOUCHAY	T Chimie générale
	AIGRAIN	T Electrotechnique générale
	BRUSSET	T Chimie systématique
	LEVY M.	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
Mme	CHAIX	T Chimie biologique
Mme	HUREL PY	T Biologie végétale PCB
	PANNETIER	T Chimie générale
	BRUN	T Mécanique des fluides I
	LEDERER	T Chimie biologique (Orsay)
Mme	DUBREIL	T Mathématiques (Agrég.)
Mme	LELONG	T Mathématiques II ENS
	BELLAIR	T Géologie SPCN
	COTTE	T Physique électricité
	DUBOIS J.E.	T Chimie organique
	LAMOTTE	T Zoologie ENS
	MICHEL A.	T Chimie minérale Orsay
	OLMER	T Energétique générale
	ROUAULT	T Electricité (Orsay)
	GAUTHIER	T Mécanique appliquée
	BARCHEWITZ	T Chimie physique
	BROSSEL	T Physique atomique
	BUSER	T Physiologie comparée
	CAMUS	T Physiologie végétale
	CASTAING	T Physique II Thermo (Orsay)
	CURIEN	T Minéralo. & cristal.
	MOYSE	T Physiologie végétale (Orsay)
Mme	CHARNIAUX-COTTON	T Evolution des êtres organisés
	POSSOMPES	T Zoologie
	PULLMANN	T Chimie quantique
	TEILLAC	T Physique Nucl. & radioactivité (Orsay)
	TONNELAT	T Biol. Physico-chim. (Orsay)
	VILLE	T Econométrie
	WILLEMART	T Chimie PCB
	DODE	T Chimie (Orsay)
	FREYMANN	T Recherches physiques
	GUINOCHET	T Biologie végétale SPCN (Orsay)
	ROLLET	T Chimie minérale
Mlle	JOSIEN	T Chimie SPCN
	CHEVALLEY	T Géométrie algéb. et théorie des groupes
	ARNOULT	T Electronique Orsay
	CHAPELLE	T Physique I (Orsay)
	DELANGE	T Mathématiques I (Orsay)
	DENY	T Mathématiques générales (Orsay)
	GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides
	LUCAS	T Géologie
	ALLARD	T Chimie physique
	BERTHELOT	T Physique des particules fondamentales (Orsay)
	BRICARD	T Météor. et physique de l'atmosphère
Mme	ALBE FESSARD	T Psycho. physio.
	FRIEDEL	T Physique des solides (Orsay)
	JULIA M.	T Etudes des moléculaires complexes
	LENDER	T Biologie animale SPCN (Orsay)
	MAGAT	T Physico chimie des radioéléments
Mlle	QUINTIN	T Electrochimie
	MONOD	T Chimie du métabolisme
	BENOIT	T Physio. animale (Orsay)
	DE POSSEL	T Analyse numérique
	CHARLOT	T Chimie analytique
	LEMÉE	T Ecologie végétale (Orsay)
	GUERIN	T Chimie MPC (Orsay)
	CHATELET	T Chimie PCB
	JEAN	T Physio. nucléaire (Orsay)
	MATTLER	T Physique SPCN
	BERGERARD	T Zoologie (Orsay)
	BERTEIN	T Electronique (Orsay)
	BOUISSIERES	T Radiochimie
Mme	COUTURE	T Thermo. et méca. physique
	ELLEMBERGER	T Géologie des grandes régions du globe (Orsay)
	FRANC	T Biologie animale PCB
	SCHNELL	Botanique tropicale
	STLKOWSKI	T Physiologie végétale
	ACHER	T Chimie biologique
	BAUDOIN	T Biologie animale PCB
	BEAUMONT	Biologie animale SPCN
	BLAMONT	Géophysique ionosphère
	BOUREAU	T Botanique
	CURIE D.	Physique MGP
	DURAND DELGA	T Géologie
	FREON	T Chimie organique (Orsay)
	HELLER	T Physiologie végétale
	TORTRAT	T Calcul des probabilités
	CAILLEUX	T Géologie SPCN
	MAGNAN	Physique électricité
	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire appli. à la Chimie Théor. & à la Phys. Nucléaire.
Mlle	FOURCROY	Biologie végétale SPCN
Mme	CHOQUET BRUHAT	Mécanique analytique et méca. céleste
Mlle	VEIL	T Physiologie générale
	LWOFF	T Microbiologie
	SIESTRUNCK	T Méca. phys. & expérimentale
	LACOMBE	T Métallurgie des métaux nucléaires (Orsay)
	BROCHARD	T Physique PCB (Orsay)
	CABANNES	T Mécanique générale
	LESIEUR	T Math. I (Orsay)
	MAZET	T Méca. générale (Orsay)
	CAIRE	Géographie physique et géo. dynamique
	COMOLET	Méca. des fluides
	CORABOEUF	T Physiologie animale (Orsay)
	DELLOUE	T Physique de l'atmosphère
	GORENFLOT	Botanique II (Orsay)
	HOUILLON	Biologie animale PCB
	JULLIEN J.	Chimie SPCN (Orsay)
	MALGRANGE	T Technique Math. de la physique (Orsay)
	OLIVIER	Antropologie
	NOZERAN	T Botanique II (Orsay)
	BLANC-LAPIERRE	T Physique ENS (Orsay)
	CHEVAUGEON	T Botanique (Orsay)
	KAHANE	T Mathématiques (Orsay)
	SAMUEL	T Mathématiques ENS féminines
	KOURGANOFF	T Astronomie (Orsay)
	THIRY	T Méca. céleste
	ABELES	Physique SPCN
	AMAT	T Physique PCB
	AUBOIN	T Géologie
Mme	BENOIT-GUEUTAL	T Physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
	BOUGIS	Biologie marine Villefranche/mer
	BRUHAT	T Math. MPC
	BRUNN	T Géologie historique (Orsay)
	CHABBAL	T Physique MGP (Orsay)
	DEHEUVELS	T Math. propé.
	D'ESPAGNAT	T Physique théorique (Orsay)
	FURON	T Géologie SPCN
Mme	GANS	T Génétique
	GENEVES	Biologie végétale PCB
	GUILBERT	Physique CUS Orléans
	HUPE	T Pétrographie
	HOLLANDE	T Biologie générale
	LIONS	T Analyse numérique
	MAITTE	T Chimie PCB
	MEYER	Physique propédeutique
	PANIGEL	Biologie générale
	RAVIER	Pétrographie
	ROSEAU	T Méca. théorique des fluides
	ROUBINE	Electronique
	SILBER	T Chimie PCB
	UEBERSFELD	T Electronique
	YVON	T Théories physiques
	HERVE	T Mathématiques
	NERON	T Math. MPC (Orsay)
Mme	PECKER WIMEL	T Astrophysique
	BALKANSKY	Physique MPC
	LE CORRE	T Electricité
	DELCROIX	T Physique théorique (Orsay)
	GOURDIN	Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
	LEHMANN	T Phys. Exp. des hautes énergies
	NATAF	T Physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
	ECHALIER	Biologie animale PCB
	BARRAUD	Physiologie cellulaire
	LIORET	Physiologie végétale (Orsay)
	DARS	Géologie structurale et Géologie appliquée
	CAMEFORT	T Botanique (agrégation)
	VICHNIEWSKY	T Mécanique industrielle
	BLAQUIERE	Electronique (Orsay)
	ARNOUS	T Physique théorique
	TATIBOUET	Chimie (CSU Orléans)
	MALLIAVIN	T Mathématiques propé. (Orsay)
	GAUDEMAR	Chimie propé.
	PEREZ Y JORBA	Physique Exp. des hautes énergies (Orsay)
	DAVID	T Chimie (agrégation Orsay)
	BROUSSE	T Mécanique théorique
	ROSCH	T Astronomie
	GUY	T Physique expérimentale
	LAZARD	Math MPC
	MOREL P.	Physique MPC
	ARSAC	Programmation
	LEFEBVRE	Chimie MPC
	CHAPEVILLE	Biochimie
	BENOIT	Physique CPEM
	RIO	Chimie CPEM
	JAUZEIN	Géologie ENS
	PREVOST G.	BV CPEM
	FAVARD P.	BA CPEM
	VILKAS	Chimie CPEM
Mlle	FICINI	Chimie CPEM
	LEQUEUX	Astronomie
	COHEN TANNOUDJI	Physique MPC
	TAVERNIER	Physique CPEM
Mme	ROIZEN	Physique CPEM
	DURAND M.	BA SPCN
	PASCAUD	Physiologie
Mme	PETIT	BA CPEN
	BROUSSE	Géologie (Orsay)
	CAGNIAC	Physique agrégation (Orsay)
	DELCHERRE	Zoologie (Orsay)
	SCHEFFER	Microbiologie (Orsay)
	de GENNES	Physique des solides (Orsay)
	RIOU	Physique nucléaires exp. (Orsay)
	CLAUSER	Chimie biologique (Orsay)
	CHEVALIER	Physiologie animale (Orsay)
	JANCOVICI	Physique atomique (Orsay)
	FALK-VAIRANT	Physique nucléaire (Orsay)
	FETIZON	Chimie propé. (Orsay)
	CERF	Mathématiques (Orsay)

Secrétaire général..... R. POULAIN

A MES PARENTS

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

A MONSIEUR LE PROFESSEUR Georges CHAUDRON
MEMBRE DE L'INSTITUT

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534911_0031

Monsieur le Professeur Chaudron, Membre de l'Institut, nous a accordé la faveur de travailler dans son Laboratoire ; nous le prions de bien vouloir accepter l'expression de notre profonde et respectueuse gratitude pour l'intérêt constant et la bienveillance avec lesquels il a dirigé nos recherches.

Nous présentons nos remerciements à Monsieur le Professeur Michel, Directeur du Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique, qui a bien voulu examiner notre travail et qui nous a proposé le sujet de notre deuxième thèse.

Nous remercions Monsieur Moreau, Directeur Adjoint du Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique, dont les conseils ont facilité notre tâche.

Monsieur Albert, Directeur de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, nous a encouragé et a contribué à nous aider dans notre travail ; qu'il trouve ici l'expression de notre gratitude.

Nous exprimons toute notre reconnaissance à Monsieur Dimitrov, Maître de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, qui nous a initié aux techniques des basses températures et qui a orienté nos recherches avec beaucoup de dévouement et de compétence.

Enfin, nous sommes heureux de remercier tous nos Collègues du Laboratoire et en particulier Madame Souverain et Mademoiselle Maison dont nous avons apprécié l'aide amicale.

INFLUENCE DE LA PURETÉ SUR L'ÉLIMINATION DES DÉFAUTS RETICULAIRES CRÉES DANS L'ALUMINIUM A BASSE TEMPÉRATURE

INTRODUCTION

Le réseau cristallin d'un métal pur n'est pas constitué d'un arrangement périodique régulier d'atomes, mais présente de nombreuses imperfections de plusieurs types : joints de grains, défauts d'empilement, dislocations, défauts ponctuels... L'examen de feuilles minces dans le microscope électronique permet d'observer en transmission la plupart de ces imperfections et en particulier de déterminer les arrangements de dislocations. Les défauts ponctuels, qui sont dus à un site normal du réseau non occupé appelé lacune ou à un atome en position d'interstitiel par rapport à ses voisins, sont plus difficiles à déceler par cette technique et ne sont visibles que rassemblés en amas. Par ailleurs, les dislocations et les défauts ponctuels en modifiant la position des atomes du réseau, perturbent les propriétés élastiques, mécaniques et électriques du solide. Leur introduction ou leur élimination peut donc être suivie par des méthodes physiques : mesures de frottement interne, conductibilité électrique et thermique, variation de la densité et des paramètres réticulaires, mesures magnétiques, etc. (1) (2).

La déformation plastique multiplie la densité des dislocations dans un métal et plusieurs mécanismes ont été proposés pour interpréter la création de défauts ponctuels, par interaction des dislocations en mouvement sous l'action des contraintes appliquées (3) (4) (5). Cet écrouissage correspond à un "stockage" d'une partie de l'énergie dépensée pour déformer le métal et s'accompagne d'une augmentation des caractéristiques mécaniques et de la résistivité électrique.

Pour conserver la plus grande partie des imperfections crées, il est nécessaire d'écrouir le métal à une température telle que les vibrations thermiques du réseau soient insuffisantes pour permettre le mouvement des défauts dont la migration nécessite de très faibles énergies d'activation. Par un recuit progressif du métal à des températures croissantes, l'étude de l'évolution d'une propriété physique donnée ou la mesure de l'énergie libérée permet de suivre l'annihilation en plusieurs étapes des différents types d'imperfections. Les défauts ponctuels sont les premiers à disparaitre, soit par recombinaison mutuelle, soit par interaction avec les dislocations, soit dans d'autres sites d'élimination. Ensuite, après un réarrangement plus ou moins important des dislocations, on peut observer la recristallisation du métal qui s'effectue par germination et croissance de nouveaux cristaux au sein de la matrice écrouie (2) (6) (7).

L'objet dè nos recherches a été, premièrement, de suivre par mesure de la résistivité électrique l'élimination des défauts ponctuels crées dans l'aluminium par laminage à très basse température et de comparer les résultats à ceux obtenus par irradiation dans les neutrons rapides ; deuxièmement, d'étudier l'influence d'additions d'éléments étrangers sur le processus de recristallisation.

Il nous a paru intéressant de contribuer à l'étude des défauts ponctuels dans l'aluminium déformé à basse température pour deux raisons. D'une part, nous disposions d'un métal très pur ne contenant que 3 à 5 parties par million d'impuretés, préparé par "fusion de zone" au Laboratoire de Vitry. Le comportement d'un métal est sensible à la présence des impuretés car celles-ci peuvent retarder ou modifier l'élimination des défauts ponctuels. D'autre part, peu de travaux ont été réalisés sur l'aluminium déformé jusqu'à présent, l'ensemble des recherches ayant été plutôt orienté vers les métaux nobles : or, argent, cuivre. Seuls quelques essais de vieillissement sous tension dans l'azote liquide par Westwood et Broom (8) et des expériences de traction dans l'hélium liquide par Sosin et Koehler (9) ont montré qu'à des températures aussi basses, un défaut ponctuel de grande mobilité, probablement un interstitiel, était capable de migrer et d'ancrer les dislocations dans le métal. Depuis le début de nos travaux, Panseri (10) et ses collaborateurs ont étudié la restauration de l'aluminium comprimé à 77°K.

La disparition des dislocations au cours de la recristallisation constitue le stade final de l'évolution d'un métal écroui. Le deuxième objectif de notre recherche a été de poursuivre les travaux déjà effectués dans ce domaine et d'étudier plus particulièrement l'action de petites quantités d'un élément étranger sur la germination et la croissance des cristaux dans l'aluminium très pur. Afin de pouvoir comparer les résultats expérimentaux aux théories sur la migration d'un interface de recristallisation en présence d'impuretés (11) (12) (13), nous avons complété la gamme des alliages à faible teneur en cuivre et en magnésium déjà étudiés (14) et nous avons envisagé l'influence d'autres éléments : argent et vanadium. Ce travail, réalisé sur des échantillons laminés dans l'azote liquide et qui peuvent recristalliser à des températures inférieures à 20°C, a été effectué principalement à l'aide des techniques de micrographie optique à basse température (15).

Notre exposé sera divisé en quatre chapitres.

Dans le premier, après avoir rappelé les méthodes d'élaboration de l'aluminium de haute pureté et des alliages à faible teneur en élément d'addition, nous décrirons les deux techniques de mesures de résistivité utilisées à basse température.

Les second et troisième chapitres sont consacrés aux résultats sur l'élimination des défauts ponctuels crées respectivement par écrouissage, soit dans l'azote liquide soit dans l'hydrogène liquide, et par irradiation à 77°K dans les neutrons rapides. Enfin le dernier chapitre est réservé à l'influence des éléments d'addition sur les propriétés de recristallisation de l'aluminium très pur.

CHAPITRE I

CARACTÉRISTIQUES DES ALUMINIUMS ÉTUDIÉS DÉTERMINATION DE LA RÉSISTIVITÉ ÉLECTRIQUE A TRÈS BASSE TEMPÉRATURE

I - PREPARATION DE L'ALUMINIUM TRES PUR ET DE SES ALLIAGES

Pour étudier l'élimination des défauts dans un métal déformé ou soumis à une irradiation d'énergie élevée, ou pour déceler l'influence d'un élément étranger sur la recristallisation, il est important d'éviter la présence des impuretés qui risquent de modifier les phénomènes. Dans ce but, nous avons utilisé pour notre étude un aluminium de haute pureté, purifié par la méthode de la "zone fondue" (16) (17).

a) Purification de l'aluminium par fusion de zone

Le métal soumis à la purification est contenu dans une nacelle d'alumine très pure de longueur 390 mm. Une première fusion sous vide est destinée à la mise en forme du barreau et à l'élimination des impuretés volatiles (sodium). On effectue ensuite 15 passages d'une "zone fondue" de largeur moyenne 50 mm, à la vitesse de 5 mm/heure sous un très faible débit d'air sec, filtré. Après 8 passages, on enlève 40 mm de la "queue" du barreau enrichie en impuretés, qui sont remplacés par un aluminium de pureté au moins égale à celle du métal de départ et provenant si possible d'une précédente opération.

Nous avons contrôlé la purification en mesurant, à la température de l'hydrogène liquide, la résistivité électrique de plusieurs échantillons prélevés en différents points du barreau ; cette grandeur est une fonction linéaire de la teneur moyenne en impuretés (18). La courbe 1 donne un exemple des résultats obtenus après 15 passages de "zone fondue" ; seul le dernier dixième du barreau a une pureté inférieure au métal de départ.

Nos essais ont été réalisés à partir de deux aluminiums de double électrolyse d'origine différente Al S et Al P(*). La teneur globale en impuretés de chaque métal avant et après traitement par fusion de zone est précisée dans le tableau I. Cette valeur a été déterminée, soit d'après le rapport des résistivités électriques mesurées à 20,3°K et à la température ambiante (19), soit par analyse radiochimique après irradiation dans une pile atomique (20) (21) (22). Dans ce cas, il s'agit d'une teneur maximale, obtenue en

---

(*) Al S : Aluminium super raffinal de la S.A.I.A.
Al P : Aluminium raffiné de la Cie Péchiney

faisant la somme des impuretés dosées et des limites de détection des impuretés non dosées. Les différences dans les résultats de purification proviennent uniquement de la qualité du métal de double électrolyse. Il est en effet très utile de partir d'un aluminium dont la concentration des impuretés à coefficient de partage voisin de 1, difficiles à éliminer par fusion de zone, est faible.

D'après la figure 1, la répartition des impuretés le long d'un barreau purifié n'est pas constante. Pour obtenir une quantité de métal aussi homogène que possible, nous avons prélevé les parties médianes de plusieurs barreaux correspondant à une résistivité relative $\rho_{20,3}/\rho_{294}$ respectivement inférieure à 520.10^{-6} et 400.10^{-6} selon la pureté de l'aluminium de départ. Ces différents prélèvements, refondus ensemble, sous vide, en nacelle de graphite, ont donné deux lingots dont les teneurs en impuretés résiduelles sont égales à 5.10^{-6} et $3,5.10^{-6}$ (tableau I).

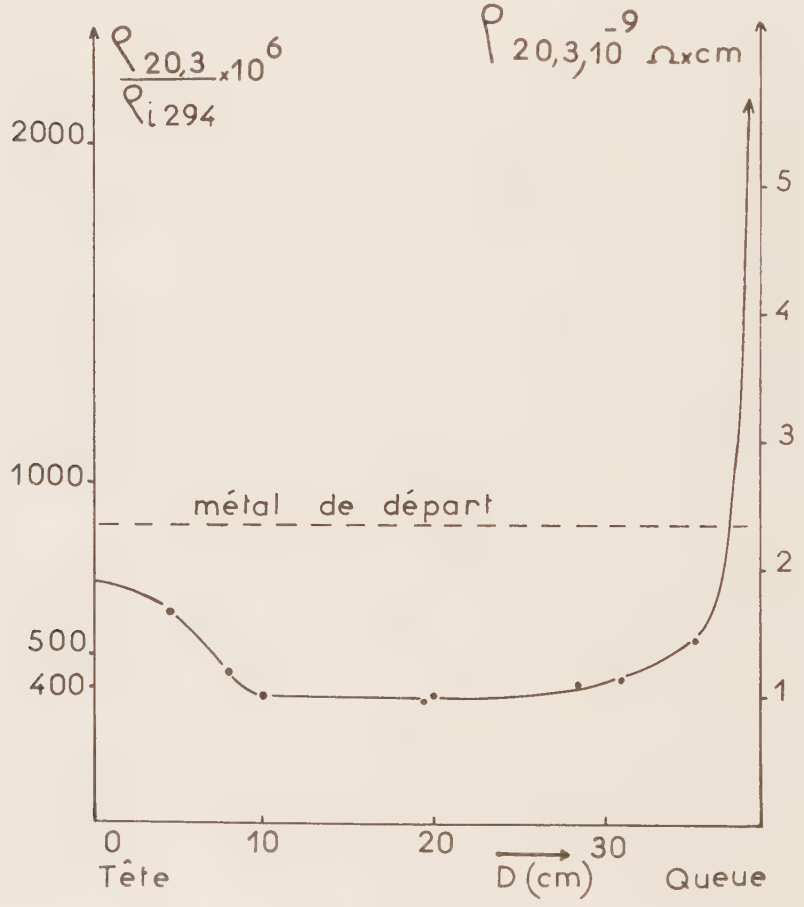


Figure 1 : Variation de la résistivité électrique le long d'un barreau après 15 passages (8 + 7) de "zone fondue" (métal de départ : aluminium de double électrolyse Al S).

TABLEAU I

Résultats de purification de l'aluminium par fusion de zone

	Rapport des résistivités électriques $\rho_{20,3}/\rho_{t_{294}} \cdot 10^6$	Teneur globale en impuretés, évaluée en parties par million
Métal de double électrolyse Al P	1 600	60 *
Prélèvement à 200 mm de la tête du barreau après 15 passages de "zone fondue"	415	5 *
Aluminium refondu en nacelle de graphite après 15 passages de "zone fondue"	425	5 * **
Métal de double électrolyse Al S	880	20 *
Prélèvement à 200 mm de la tête du barreau après 15 passages de "zone fondue"	365	3,5 **
Aluminium refondu en nacelle de graphite après 15 passages de "zone fondue"	370	3,5 **

* Teneur évaluée par analyse radiochimique

** Teneur évaluée d'après les mesures de résistivité électrique à 20,3°K sur des fils de section 1 mm^2.

b) Préparation des alliages à faible teneur en élément d'addition

Notre étude a nécessité la préparation d'alliages à base d'aluminium très pur contenant de faibles teneurs d'un seul élément : cuivre, magnésium, argent ou vanadium.

Une première étape comporte l'élaboration d'un alliage mère de concentration atomique de l'ordre de 400.10^{-6}. Le métal d'addition (cuivre, magnésium ou argent) est introduit rapidement dans le bain d'aluminium fondu à l'aide d'une tige d'alumine qui sert ensuite à l'agitation mécanique du mélange (14). La fusion et la coulée sont effectuées en creusets de graphite de pureté nucléaire. Un chauffage, par induction de courant de haute fréquence, permet de contrôler soigneusement l'opération. Les alliages de cuivre et d'argent sont fondus et coulés sous vide ; ceux de magnésium sont élaborés sous atmosphère d'argon, afin d'éviter une vaporisation trop importante de ce métal. Ensuite, par dilution de l'alliage de base, on prépare une série d'aluminiums dont la concentration atomique en élément d'addition peut s'abaisser jusqu'à $0,15.10^{-6}$.

L'élaboration des alliages contenant du vanadium est réalisée dans des conditions légèrement différentes. L'alliage mère est préparé à partir de métavanadate de sodium ($NaVO_3$) enveloppé dans une feuille d'aluminium que l'on immerge rapidement dans l'aluminium fondu sous atmosphère d'argon purifié. Dans une deuxième opération, l'alliage est refondu sous vide de façon à éliminer le sodium par distillation. Ces fusions ont été éffectuées en creusets d'alumine pure pour éviter une réaction parasite éventeulle de carburation du vanadium.

c) Dosage de l'élément d'addition dans les alliages

Pour déterminer la teneur en élément d'addition des différents alliages, nous avons utilisé, lorsque cela était possible, les méthodes d'analyse radiochimique. Elles permettent d'atteindre une limite de sensibilité supérieure à celle obtenue par les autres techniques de dosage. De plus, on peut contrôler aisément si l'alliage a été pollué au cours de son élaboration, en mesurant l'activité du résidu après séparation chimique de l'élément à doser.

Alliages de cuivre et d'argent

Le dosage du cuivre ou de l'argent dans l'aluminium a été effectué après irradiation de l'alliage dans les neutrons thermiques à la pile atomique. La radioactivité a été mesurée sur les isotopes ^{64}Cu ou ^{110}Ag, précipités respectivement en présence de cuivre ou d'argent entraineur sous forme de salicylaldoximate de cuivre ou d'iodure d'argent.

Alliages de magnésium et de vanadium

Les éléments magnésium et vanadium n'ont pu être dosés par les méthodes classiques de radiochimie. Les périodes trop courtes des isotopes ^{27}Mg (9,6 mn) et ^{52}V (3,8 mn), obtenus par réaction (n, γ) dans la pile atomique, ne permettent pas d'isoler assez rapidement ces radioéléments par voie chimique après irradiation.

Nous avons dosé le magnésium soit par colorimétrie pour les concentrations atomiques supérieures à 20.10^{-6}, soit par spectrométrie d'arc. La méthode colorimétrique employée, utilise la laque formée avec le jaune thiazole en présence de l'ion Mg^{2+}. La spectrométrie est une technique plus sensible. Le spectre est obtenu par éclatement d'un arc entre l'alliage à doser et une contre électrode de graphite ou d'aluminium de haute pureté. La comparaison de l'intensité des raies 2852 Å du magnésium et 2669 Å de l'aluminium permet de déceler des teneurs en magnésium de 5.10^{-8}.

Pour doser le vanadium, nous avons préparé l'alliage mère en ajoutant à l'aluminium pur une quantité connue de métavanadate de sodium contenant des traces de l'isotope ^{48}V. Ce radioélément, de période 16 jours, est obtenu par une réaction (p,n) à partir du titane. Le titre de chaque alliage a été ensuite déterminé par mesure de sa radioactivité comparée à celle d'un étalon. Les alliages dont la concentration atomique en vanadium est supérieure à 20.10^{-6} ont également été dosés par colorimétrie sur le complexe phospho-vanado-tungstique (23) et les résultats obtenus ont été comparables à ceux donnés par la radiochimie.

Les concentrations atomiques des éléments d'addition présents dans les différents alliages, évaluées par les méthodes de dosage décrites ci-dessus, sont rassemblées dans le tableau II.

TABLEAU II

Concentration atomique de l'élément d'addition dans les différents alliages

Elément d'addition	Cuivre	Magnésium	Argent	Vanadium
Concentration	0,15			
	0,42	1,1		
atomique en	2,1	5,5	15	3,75
	13	21	26,5	18,5
parties par	50	50	59	61
	100	110	135	116
million	365	380	230	

II - MESURES DE RESISTIVITE ELECTRIQUE AUX BASSES TEMPERATURES

Parmi les différentes méthodes d'étude à très basse température de la mobilité des défauts réticulaires dans les métaux (microcalorimétrie, mesures de frottement intérieur, etc.) les mesures de résistivité électrique ont été choisies en raison de leur simplicité et de leur sensibilité. Après avoir rappelé le principe des mesures à basse température, nous examinerons les deux techniques utilisées pour mesurer les faibles résistances et nous étudierons leur précision.

a) Principe des mesures

La résistivité électrique d'un métal est due à la diffusion des électrons de conduction par les imperfections du réseau. D'après la règle de Matthiessen, cette grandeur peut être considérée en première approximation comme la somme de 2 termes indépendants : $\rho = \rho_i + \rho_r$. ρ_i, résistivité idéale d'un métal qui serait parfait, est due aux vibrations thermiques du réseau et diminue avec la température. ρ_r, résistivité résiduelle du métal à O°K, indépendante de la température, provient de la diffusion des électrons par les défauts réticulaires : atomes d'impuretés, atomes en position d'interstitiels, lacunes, défauts linéaires, défauts d'empilement, etc.

Pour suivre l'introduction et l'élimination des défauts dans un métal, la meilleure sensibilité sera obtenue en mesurant la résistivité électrique sur des échantillons d'aluminium très pur, à une température suffisamment basse pour que la composante due à l'agitation thermique soit faible devant la résistivité résiduelle. Par ailleurs, il est nécessaire de mesurer la résistivité à une température telle que la mobilité des défauts que l'on a introduits dans le réseau soit faible. La température de l'hélium liquide : 4,2°K, en principe la plus faborable pour cette étude n'a pas été utilisée. La nécessité de récupérer l'hélium gazeux n'était pas très compatible avec le nombre des mesures alternées avec les recuits. La résistivité de nos échantillons a été mesurée à 20,3°K, température d'ébullition (sous 760 mm de mercure) de l'hydrogène contenant 99,79 % de para-hydrogène (24). A cette température, la résistivité idéale d'un aluminium, contenant 5 parties

par million d'impuretés et recuit à 600°C, représente environ 65 % de la résistivité totale. Un écrouissage de 96 % dans l'azote ou dans l'hydrogène liquide multiplie la résistivité par un facteur supérieur à 200 et dans ces conditions, la composante due à l'agitation thermique devient inférieure à 3 ‰ de la résistivité mesurée à 20,3°K.

b) Méthodes de mesure des très faibles résistances

La résistance des échantillons étudiés peut varier entre 10^{-3} et 10^{-6} ohms suivant le traitement auquel a été soumis le métal. Les mesures ont été effectuées soit en utilisant le loi d'Ohm : R = V/I après amplification de la chute de potentiel V, soit au pont double de Thomson pour l'étude des très faibles variations de résistances.

Méthode d'amplification de la chute de potentiel

La chute de potentiel (comprise entre 1 et 1 500 microvolts) produite dans l'échantillon par le passage d'un courant d'intensité connue est amplifiée au moyen d'un dispositif galvanométrique à contre réaction (18) (25) (26). Cet appareil est conçu pour effectuer, avec une précision de 5 ‰, des mesures relatives de résistance qui ne font pas intervenir les dimensions géométriques des échantillons dans les calculs.

On détermine le rapport des résistivités à la température de l'hydrogène liquide et à une température suffisamment élevée pour que la résistivité soit peu influencée par la composante résiduelle. Nous avons adopté 294°K comme température de référence. Il est préférable de rapporter la résistivité mesurée à 20,3°K à une grandeur absolument indépendante des imperfections et des impuretés du réseau à la température ordinaire. La résistivité idéale $\rho_{i_{294}}$ satisfait à ces conditions et la relation suivante permet de déterminer le rapport $\rho_{20,3}/\rho_{i_{294}}$ d'après les mesures relatives à 20,3 et à 294°K (14) :

$$\frac{\rho_{20,3}}{\rho_{i_{294}}} = \frac{\rho_{20,3}/\rho_{294}}{1 - \rho_{20,3}/\rho_{294}}$$

Lorsque la structure du métal est susceptible d'évoluer à la température ambiante, nous avons choisi la température d'ébullition de l'azote liquide (77,4°K sous 760 mm de mercure) comme référence. Si la règle de Mathiessen était exactement suivie (résistivité idéale indépendante de la résistivité résiduelle), la relation :

$$\frac{\rho_{20,3}}{\rho_{i_{294}}} = K \cdot \frac{\rho_{20,3}/\rho_{77}}{1 - \rho_{20,3}/\rho_{77}} \quad \text{avec } K = \frac{\rho_{i_{20,3}} - \rho_{i_{77}}}{\rho_{i_{294}}}$$

permettrait de déterminer directement la résistance relative $\rho_{20,3}/\rho_{i_{294}}$ connaissant le rapport des résistivités mesurées à 20,3 et à 77°K. En fait, K n'est pas une constante et une courbe d'étalonnage (14) est nécessaire pour évaluer la variation de K en fonction du rapport $\rho_{20,3}/\rho_{77}$.

Mesures au pont de Thomson

La méthode précédente n'est pas suffisamment précise pour suivre les très faibles variations relatives de résistance qui accompagnent l'élimination

des défauts créés par irradiation ou par écrouissage à très basse température. Nous avons donc adopté pour cette étude un pont double de Thomson qui, par comparaison avec un étalon E, permet de mesurer la résistance à 20,3°K : $[R_{20,3}]_{T,t}$ d'un échantillon recuit à la température T pendant un temps t. Nous en déduisons directement la résistivité $[\rho_{20,3}]_{T,t}$ par la relation suivante :

$$[\rho_{20,3}]_{T,t} = \frac{[R_{20,3}]_{T,t}}{[R_{20,3}]_{T_0 t_0}} \cdot \left[\frac{\rho_{20,3}}{\rho_{i_{294}}}\right]_{T_0 t_0} \cdot \rho_{i_{294}}$$

$[R_{20,3}]_{T_0 t_0}$ est la résistance de l'échantillon mesurée dans un état de référence $T_0 t_0$. Le rapport des résistivités $[\rho_{20,3}/\rho_{i_{294}}]_{T_0 t_0}$ est déterminé dans le même état de référence par la méthode de mesure décrite précédemment. Nous avons adopté une valeur de la résistivité idéale à 294°K : $\rho_{i_{294}} = 2,664.10^{-6}\Omega.cm$ déduite des résultats de Taylor (27) qui donnent pour résistivité à 293°K d'un aluminium de titre 99,996 % : $\rho_{293} = 2,6548.10^{-6}\Omega.cm$.

Un schéma de l'appareil de mesure de type A.O.I.P. est indiqué sur la figure 2. La condition d'équilibre pour une intensité nulle dans le galvanomètre G s'écrit :

$$\frac{A}{R + \frac{a\gamma}{a+b+\gamma}} = \frac{B}{E + \frac{b\gamma}{a+b+\gamma}}$$

soit :

$$R = \frac{A}{B} \cdot E + \gamma \frac{Ab - aB}{a+b+\gamma} \qquad (1\text{-}I)$$

L'appareil étant construit de façon que A = a et B = b, la relation (1-I) s'écrit $R = \frac{A}{B} \cdot E$.

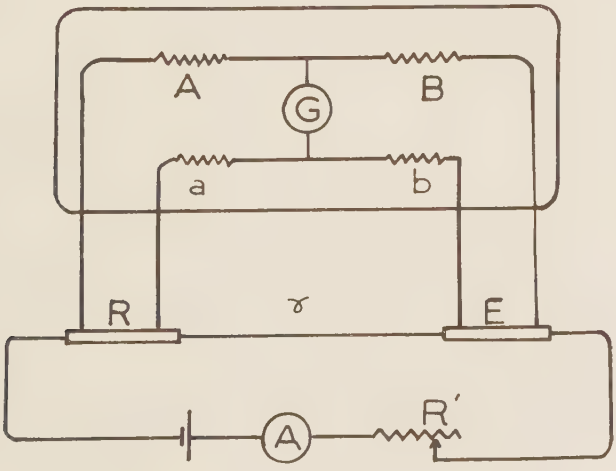


Figure 2 : Schéma du pont double de Thomson.

Dans nos expériences la résistance R de l'échantillon peut varier entre 5.10^{-5} et 10^{-3} ohms. L'étalon est constitué d'une plaquette d'aluminium écroui, de titre commercial 99,5 % dont la résistivité électrique est du même ordre de grandeur que celle du métal dont on suit l'évolution (environ $5.10^{-8}\Omega.cm$). Ses dimensions sont choisies de façon que sa résistance soit voisine de 5.10^{-4} ohms. L'étalon solidaire de l'échantillon est soumis aux mêmes traitements thermiques, mais sa structure est telle que sa résistance n'évolue pas au cours des recuits.

Lorsque le pont double de Thomson est utilisé pour suivre de faibles variations de résistance, une étude détaillée (28) montre que l'on peut employer les valeurs nominales du pont sans corrections, les mesures étant limitées par la sensibilité de l'appareil et non par la qualité des résistances. Ne disposant que d'un galvanomètre de sensibilité $s = 13.10^{-9}$ A/mm, nous avons seulement apprécié des variations relatives de résistance $\Delta R/R$ supérieures à 0,5 ‰.

Parmi les causes d'erreurs de mesure intervient celle due à la résistance des fils de jonction entre les boîtes de résistance A et B de l'appareil et l'étalon ou l'échantillon. Cette valeur égale à 5.10^{-2} ohms introduit dans les plus mauvaises conditions de travail (B = 1 000, A = 100), une erreur systématique inférieure à 5.10^{-4}.

$$\frac{\Delta R}{R} = \left| \frac{\Delta A}{A} - \frac{\Delta B}{B} \right| \leqslant 5.10^{-4}$$

Nous avons également envisagé les erreurs dues aux variations éventuelles de température de l'hydrogène liquide pendant la durée des mesures. Des variations de pression atmosphèrique entraînent des écarts dans la température d'ébullition de l'hydrogène :

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_{20,3} = 4,3.10^{-3}(°K)\ (\text{mm de Hg})^{-1}$$

Par ailleurs, d'après Caron (18) la résistivité idéale de l'aluminium varie avec la température suivant la relation :

$$\frac{d\rho_i}{\rho_i} = 3,1\ \frac{dT}{T}\ ;\ \text{soit à } 20,3°K\ \left(\frac{d\rho_i}{\rho_i}\right)_{20,3} = 15.10^{-2}(°K)^{-1}\,dT.$$

Une diminution de pression atmosphèrique de 10 mm de mercure peut donc produire une erreur relative $\left(\frac{d\rho_i}{\rho_i}\right)$ égale à $6,5.10^{-3}$. Dans les échantillons les moins résistants mesurés au pont de Thomson, la résistivité idéale représente 15 % de la résistivité mesurée à 20,3°K et dans ces conditions $\left(\frac{d\rho}{\rho}\right)_{20,3}$ est au plus égal à 10^{-3}. Nous avons réduit ces erreurs en plaçant l'échantillon et l'étalon sur le même support et en les plaçant tous les deux à la même température de mesure dans le bain d'hydrogène liquide. La résistance γ qui les relie est faible, de l'ordre de 5.10^{-7} ohms à 20,3°K.

III - INFLUENCE D'UN ELEMENT ETRANGER EN SOLUTION SOLIDE SUR LA RESISTIVITE ELECTRIQUE DE L'ALUMINIUM

La préparation d'alliages contenant une seule impureté a permis de déterminer le coefficient d'influence du cuivre, du magnésium, de l'argent et du vanadium sur la résistivité de l'aluminium.

Les atomes étrangers, en solution solide dans un métal, augmentent la résistivité résiduelle. L'expérience (18) et la théorie (4) montrent que la composante due à l'impureté est une fonction linéaire de la concentration. La résistivité électrique mesurée à 20,3°K d'un échantillon d'aluminium parfaitement recristallisé peut donc s'écrire :

$$\rho_{20,3} = \rho_{i\,20,3} + \rho_{0_r} + A_j C_j$$

$\rho_{i\,20,3}$ résistivité idéale à 20,3°K

ρ_{0_r} résistivité résiduelle de l'aluminium pur parfaitement recristallisé

C_j concentration atomique de l'élément d'addition

A_j coefficient de proportionnalité spécifique de l'impureté

La pente des droites (figure 3), tracées en portant la résistivité électrique à 20,3°K en fonction de la concentration atomique de l'élément d'addition, donne directement le coefficient d'influence de l'impureté considérée. Les valeurs obtenues, mises à part celles relatives au magnésium, sont en bon accord avec celles proposées par Vassel (29) (tableau III).

TABLEAU III

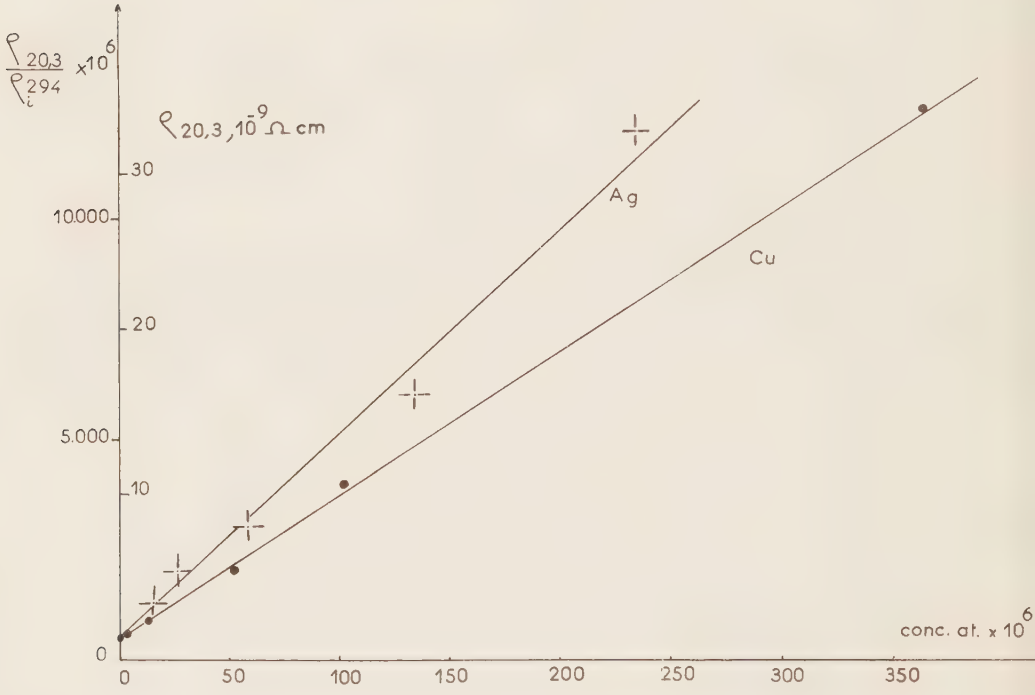
Elément d'addition	Vassel (29)	Résultats de nos expériences
Cuivre	0,8	0,8 ± 0,05
Argent	1,2	1,2 ± 0,1
Vanadium	5,3	5,25 ± 0,15
Magnésium	0,6	1,75 ± 0,10

Coefficient d'influence de l'élément d'addition sur la résistivité électrique de l'aluminium (les valeurs sont exprimées en microhm.cm/at %).

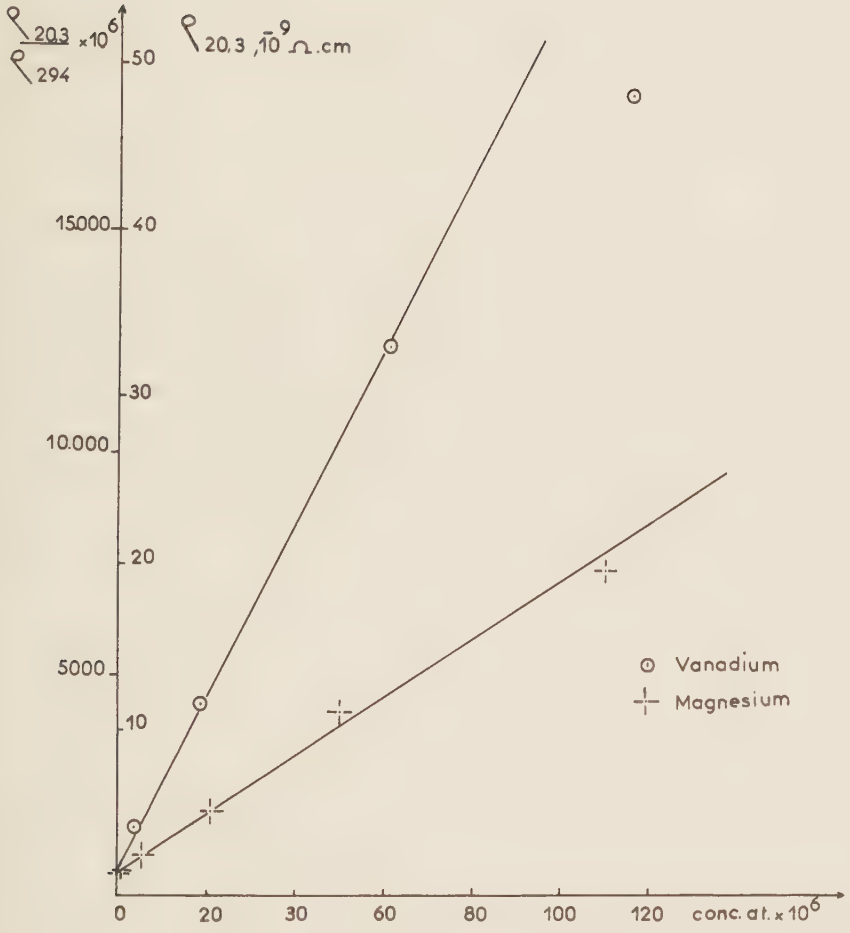
Les mesures de résistivité ont été effectuées sur des fils polycristallins recuits à 600°C. En ce qui concerne le magnésium, des précautions particulières sont nécessaires pour éviter une perte de ce métal par distillation ou par oxydation préférentielle au cours des traitements thermiques. Les fils, recouverts d'une couche protectrice d'alumine formée par oxydation anodique, sont recuits à 500°C en atmosphère d'argon purifié en oxygène,

sous une pression voisine de 760 mm de mercure. La pellicule d'alumine est éliminée par dissolution chimique avant mesure de la résistivité. La valeur que nous avons trouvée pour le coefficient d'influence du magnésium sur la résistivité de l'aluminium est supérieure à celle donnée par Vassel. Nous pensons que les soins pris pour empêcher un appauvrissement des fils en magnésium pendant le traitement thermique, peuvent expliquer ces résultats.

La résistivité électrique de l'alliage contenant 116.10^{-6} atomes de vanadium est représentée sur la courbe 2 (figure 3) par un point situé au-dessous de la droite de pente 5,25. Cet écart semble indiquer qu'une partie de cet élément précipite au refroidissement entre la température de recuit (600°C) et la température ambiante.



Courbes 1 : cuivre, argent.



Courbes 2 : magnésium, vanadium.

Figure 3 : Variation de la résistivité électrique de l'aluminium en fonction de sa teneur en élément d'addition.

CHAPITRE II

ÉLIMINATION DES DÉFAUTS CRÉES PAR LAMINAGE A TRÈS BASSE TEMPÉRATURE

Nous nous sommes intéressé, dans ce chapitre, à l'étude de la mobilité des défauts dans l'aluminium laminé à 77°K, et nous avons essayé de voir si une déformation à température inférieure, dans l'hydrogène liquide, pouvait apporter de plus amples informations. Ce travail a été principalement effectué à l'aide des mesures de résistivité électrique à 20,3°K et de quelques essais de traction à basse température. L'analyse des différents processus d'élimination des imperfections cristallines s'avère plus délicate dans les expériences de déformation plastique que dans les essais de trempe. En effet, cette première technique introduit dans le réseau métallique plusieurs types de défauts ponctuels et des dislocations qui peuvent réagir entre eux. Des recherches antérieures (30),(31) sur l'aluminium laminé dans l'azote liquide ont montré que dans le cas d'un métal de haute pureté fortement écroui, la recristallisation s'effectue dans une matrice non restaurée immédiatement après annihilation des défauts ponctuels.

I - CONDITIONS EXPERIMENTALES DE LAMINAGE ET DE RECUIT A BASSE TEMPERATURE

Afin de pouvoir comparer nos résultats avec ceux précédemment obtenus, nous avons écroui nos échantillons dans les mêmes conditions, c'est-à-dire par laminage unidirectionnel. Le taux de déformation défini par le rapport $\frac{e_0 - e}{e_0} \# 0,97$ (e_0 : épaisseur initiale, e : épaisseur finale) peut légèrement varier d'un essai à l'autre mais dans tous les cas est défini avec précision, par mesure des épaisseurs avant déformation et après la fin du cycle des recuits, lorsque l'échantillon est porté à la température ambiante. Avant d'être écrouis les échantillons subissent un recuit d'homogénéisation de plusieurs jours à 600°C.

a) Laminage dans l'azote liquide

Le laminage est réalisé par immersion de l'échantillon et des rouleaux du laminoir dans un bain d'azote liquide pendant toute la durée de l'écrouissage. Nous avons vérifié la température de déformation du métal au cours d'un laminage de contrôle. L'une des soudures d'un thermocouple de chromel-alumel a été introduite dans un trou percé au centre de l'échantillon. Lorsque l'on réduit très progressivement l'écartement des rouleaux, c'est-à-dire pour une diminution de l'épaisseur inférieure à 10 % au cours d'une

passe, l enregistrement potentiométrique des variations de température montre que celle-ci ne s'élève pas de plus de 1° au-dessus de 77°K. La bande laminée est découpée dans l'azote liquide en plaquettes de longueur voisine de 180 mm. Les extrémités de chaque échantillon ainsi obtenu sont serrées dans l'azote liquide entre quatre mordaches de cuivre fixées sur un support isolant et auxquelles sont soudés les fils servant aux mesures électriques.

b) Laminage dans l'hydrogène liquide

Ce laminage nécessite certaines précautions à cause de l'inflammabilité du gaz et doit être exécuté en atmosphère d'hydrogène sec pour éviter d'une part, la condensation de l'air atmosphérique dans l'hydrogène liquide et d'autre part, la formation de givre sur les engrenages de l'appareil. L'opération est donc réalisée dans une enceinte fermée, à l'extérieur de laquelle s'effectue la commande du laminoir (figure 4). Les rouleaux sont placés verticalement et l'hydrogène liquide est contenu dans une cuve métallique, isolée extérieurement par une couche de plusieurs centimètres de polystyrène expansé. Avant d'introduire l'hydrogène, on refroidit préalablement le laminoir et la cuve par de l'azote liquide qui est ensuite complètement éliminé. Après laminage, l'échantillon est fixé sur le support des mesures de résistivité électrique dans le bain à 20,3°K. Un tube cylindrique de cuivre, rempli d'hydrogène liquide, permet de transporter l'échantillon jusqu'au vase Dewar placé à l'intérieur de l'enceinte. Nous mesurons ensuite très rapidement la résistivité du métal écroui et les traitements de recuit sont effectués dans les conditions précisées ci-dessous.

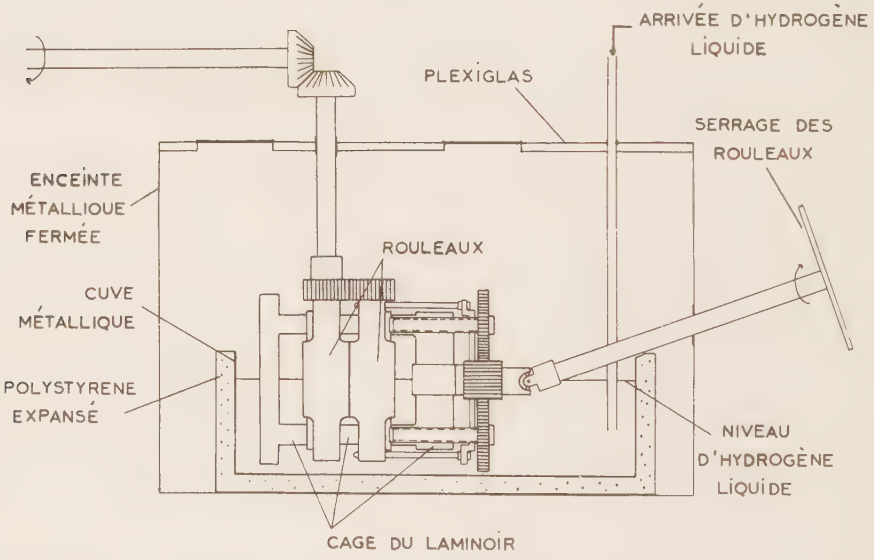


Figure 4 : Schéma du dispositif de laminage dans l'hydrogène liquide.

c) Méthodes de recuit à basse température

Pour suivre l'évolution du métal après déformation dans l'azote liquide ou dans l'hydrogène liquide, il était nécessaire de disposer d'une gamme de températures de recuit échelonnées entre 20 et 300°K.

Nous avons utilisé les points fixes définis par l'ébullition sous la pression atmosphérique de l'azote liquide (77°K) et de l'oxygène liquide (90°K). Un cryostat (14) permet d'obtenir des températures constantes à 0,25° près entre 90 et 300°K. Les échantillons, solidaires du support destiné à la mesure de résistivité, sont immergés dans le bain cryogénique constitué par du propane au-dessous de 210°K et par de l'acétone pour les températures supérieures. Pendant la durée du recuit, la température est contrôlée soigneusement à l'aide d'un thermocouple cuivre-constantan.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX DU LAMINAGE DANS L'AZOTE LIQUIDE

Des échantillons d'aluminium très pur contenant 3,5 parties par million d'impuretés ont été laminés à un taux de réduction voisin de 97 % et nous avons suivi la variation de résistivité électrique au cours de recuits isochrones successifs de 60 minutes à des températures échelonnées entre 80 et 300°K. La figure 5 présente l'allure générale d'une telle courbe et met en évidence quatre stades de restauration d'importance relative très différente. Dès la température de l'oxygène liquide (90°K), on observe une première baisse de résistivité électrique suivie d'une diminution plus lente qui se prolonge jusqu'à 160°K. Au-dessus de cette température s'amorcent deux chutes rapides successives séparées par un bref palier vers 230°K.

Les valeurs de l'excès de résistivité électrique éliminé au cours des différentes étapes, relatives à la courbe 5, sont reportées dans le tableau IV. La résistivité électrique mesurée après l'écrouissage est environ 250 fois celle du métal recuit à 600°C.

TABLEAU IV

Excès de résistivité électrique (en $10^{-9}\Omega.cm$) éliminé	après laminage de 96,5 % dans l'azote liquide	après laminage de 97 % dans l'hydrogène liquide
Pendant le premier stade de restauration	19	104
Pendant le deuxième stade de restauration	14	53
Au cours de la migration des défauts lacunaires	155	381
Par recristallisation	81	165
Total	269	703

Elimination de l'excès de résistivité électrique au cours des différents stades de restauration, après laminage dans l'azote liquide et dans l'hydrogène liquide.

Il est également intéressant d'analyser les résultats sur la courbe dérivée (figure 6) obtenue, en portant en fonction de la température moyenne

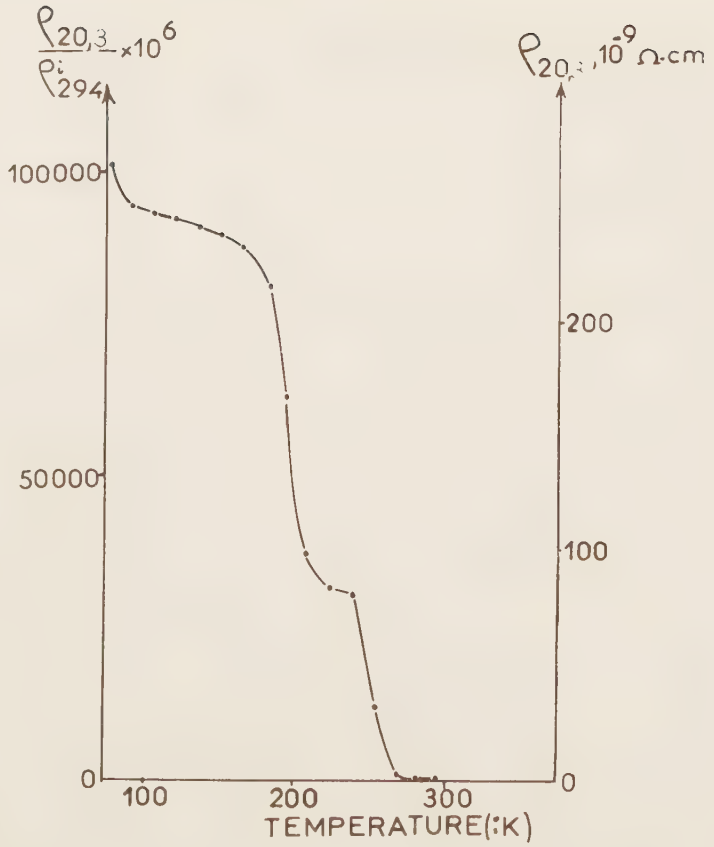


Figure 5 : Evolution de la résistivité électrique d'un échantillon d'aluminium très pur, laminé de 96,5 % dans l'azote liquide et recuit successivement pendant 60 minutes à des températures croissantes.

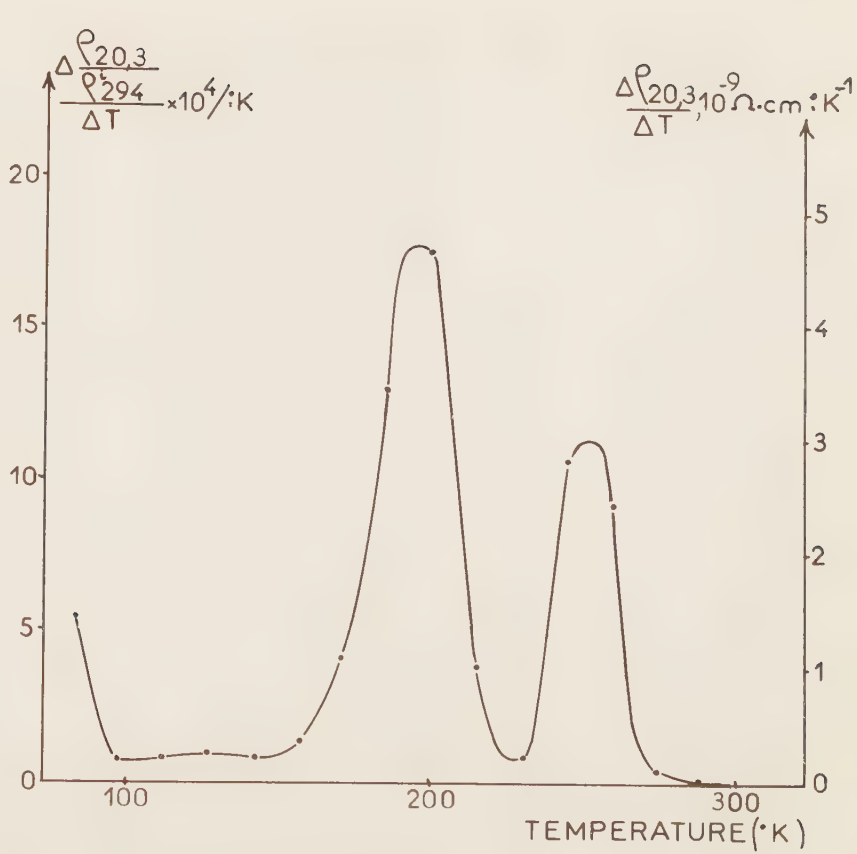


Figure 6 : Courbe dérivée approchée de la courbe 5. En ordonnée : valeur du rapport $\Delta\rho / \Delta T$ pour chacun des intervalles de température de la courbe isochrone. En abscisse : température moyenne de l'intervalle considéré.

$\frac{1}{2}$ $(T_n + T_{n+1})$, la diminution de résistivité électrique : $\frac{\rho_{T_n} - \rho_{T_{n+1}}}{T_{n+1} - T_n}$ relative à une élévation de la température de recuit de 1°. (T_n et T_{n+1} représentent les températures de deux recuits successifs de 60 mn. ρ_{T_n} est la résistivité électrique de l'échantillon mesurée à la fin du recuit de 60 mn à la température T_n).

4ème stade

Le quatrième stade, vers les plus hautes températures, est représenté par le pic de 250°K sur la courbe dérivée. La diffraction des rayons X et la microscopie à basse température permettent de l'identifier à la recristallisation. Dans nos conditions d'écrouissage et si l'aluminium est très pur, le métal recristallise à une température inférieure à l'ambiante avec une énergie d'activation de 0,57 eV (Cf chapitre IV).

3ème stade

Précédant la recristallisation, le stade le plus important qui représente environ 58 % de l'évolution totale a été attribué à l'élimination de défauts ponctuels. Il ne correspond effectivement à aucune restauration des propriétés mécaniques, mais s'accompagne plutôt d'un léger durcissement, comme le révèlent quelques essais de traction dans l'azote liquide (tableau V). Cette étude a été réalisée sur des éprouvettes dont l'état structural correspond aux différentes étapes de restauration, mises en évidence par les mesures de résistivité électrique.

Des travaux antérieurs (32), sur la cinétique de disparition de ces défauts entre 175 et 210°K, ont montré que leur concentration diminue avec le temps suivant une fonction de la forme $c = c_0 \exp - At^{0,5}$, avec une énergie d'activation de 0,58 eV ± 0,02 eV (c_0 concentration initiale des défauts). Wintenberger (33) ayant obtenu la même énergie d'activation et la même cinétique, pour la migration vers les dislocations des lacunes conservées en sursaturation dans l'aluminium par trempe, il a été admis que les défauts ponctuels qui migrent au cours du troisième stade sont des lacunes qui s'élimineraient aux dislocations introduites par écrouissage (14).

2ème stade

La deuxième étape de restauration, relative à la diminution lente de résistivité entre 90 et 160°K, n'est caractérisée sur la courbe dérivée que par un maximum extrêmement faible. D'après l'étude des courbes de recuits isothermes (figure 7), nous avons essayé de voir si dans cet intervalle de température, le métal évoluait avec la même cinétique qu'au cours du troisième stade ($\Delta\rho = \rho - \rho_f$; $\Delta\rho_0 = \rho_0 - \rho_f$; ρ_0 : résistivité du métal après annihilation des défauts du premier stade, ρ : résistivité à un instant t du recuit, ρ_f : résistivité après élimination totale des lacunes c'est-à-dire mesurée après maintien de l'échantillon 125 heures à 193°K ou 2 minutes à 253°K à la fin du recuit isotherme.) La représentation graphique, en coordonnées logarithmiques, de l'équation $\Delta\rho = \Delta\rho_0 . \exp - At^m$ donne des droites dont la pente n'est pas égale à 0,5 mais varie entre 0,1 et 0,48 (figure 8). La cinétique de restauration est donc différente de celle observée à plus haute température.

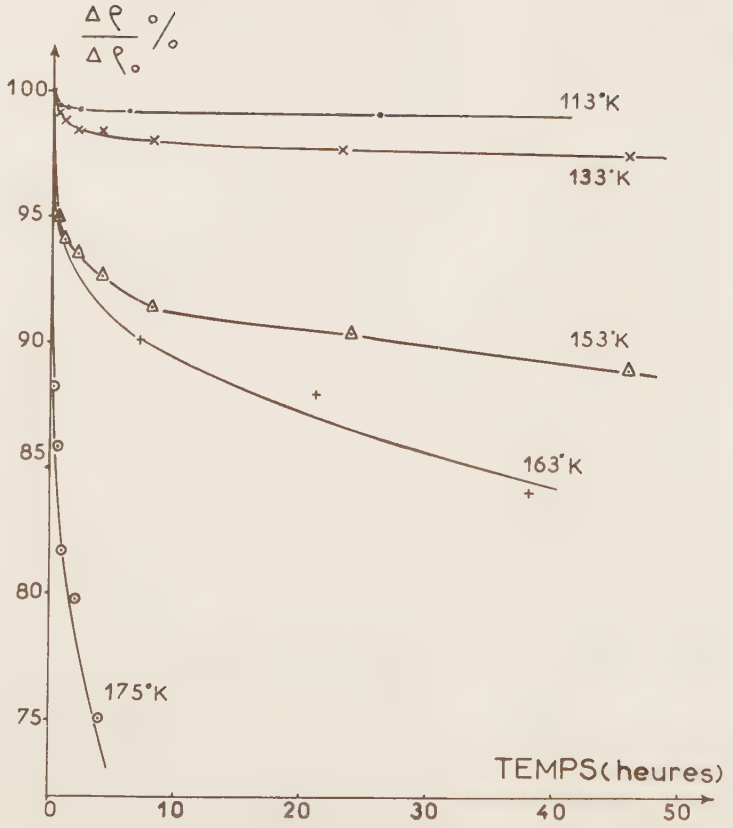


Figure 7 : Courbes de recuits isothermes à des températures échelonnées entre 113 et 175°K (aluminium écroui à un taux voisin de 97,5 % dans l'azote liquide).

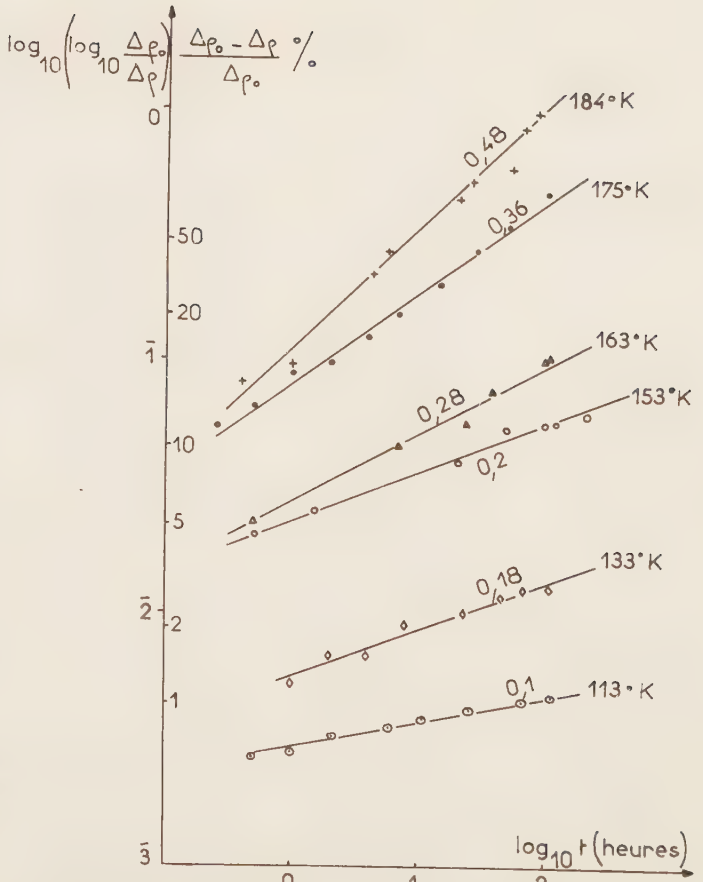


Figure 8 : Détermination de la forme analytique des courbes isothermes de la figure 7.

TABLEAU V

Etat structural du métal	Limite élastique (en Kg/mm²)	Charge à la rupture (en Kg/mm²)	Allongement plastique (%)
Laminé de 97 % dans l'azote liquide	32,8 ± 1,4	32,8 ± 1,4	0
Restauration des défauts du 1er stade (60 mn à 90°K)	34,3 ± 0,7	34,3 ± 0,7	0
Restauration des défauts du 2ème stade (60 mn à 153°K)	33,9 ± 0,7	33,9 ± 0,7	0
Restauration de 50 % des défauts du 3ème stade (60 mn à 198°K)	35,9 ± 1,3	35,9 ± 1,3	0
Restauration de 99,8 % des défauts du 3ème stade (60 mn à 218°K)	35,85 ± 0,7	35,85 ± 0,7	0
Début de recristallisation (60 mn à 253°K)	26,4 ± 4,1	26,4 ± 4,1	0
Recristallisation totale (60 mn à 287°K)	4,3 ± 0,4	12,45 ± 0,6	51,2 ± 5,5

Caractéristiques mécaniques de l'aluminium très pur à la température de l'azote liquide.

Par comparaison de ces courbes de recuits isothermes et d'une courbe de recuits isochrones successifs de 60 mn, nous avons tenté de déterminer l'énergie d'activation E du processus de migration des défauts, d'après la méthode de Meechan et Brinkman (34). Cette valeur, donnée par la relation : $\log \Delta t_n = A - \frac{E}{kT_n}$, n'est pas constante mais augmente de 0,22 à 0,58 eV, pour des températures échelonnées entre 113 et 175°K (Δt_n est l'intervalle de temps déterminé sur la courbe isotherme, nécessaire pour produire la même diminution de résistivité que celle obtenue pendant le recuit à la température T_n sur la courbe isochrone ; k est la constante de Boltzmann).

En conclusion, le deuxième stade ne correspond pas à une simple diffusion de défauts lacunaires vers les dislocations, et l'augmentation progressive des valeurs de l'énergie d'activation conduit à penser que plusieurs mécanismes sont en présence.

1er stade

L'ébauche du premier pic sur la couche dérivée révèle qu'une restauration de la résistivité du métal se produit dès la température de déformation. Effectivement, la première chute de résistivité observée après le recuit de 1 heure à 90°K ne peut être mise en évidence, qu'en prenant certaines précautions pour éviter une évolution du métal à la température de l'azote liquide : la mesure de résistivité du métal écroui et le premier recuit dans l'oxygène liquide doivent être effectués le plus rapidement possible après laminage.

Etant donnée la difficulté d'étudier ce premier stade, nous avons pensé qu'il pouvait être intéressant de déformer à une température inférieure, et dans ce but, nous avons mis au point une technique de laminage dans l'hydrogène liquide de façon à pouvoir suivre plus facilement l'élimination des défauts au-dessous de 90°K.

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX DU LAMINAGE DANS L'HYDROGENE LIQUIDE

a) Comparaison de l'influence d'un écrouissage à 77°K et à 20,3°K sur la création et l'élimination des défauts

Si l'on admet que l'accroissement de résistivité obtenu dans un métal déformé est, en première approximation, proportionnel à la concentration des défauts introduits par écrouissage, on peut en déduire que cette densité est plus que doublée par abaissement de la température de déformation depuis 77 à 20,3°K. En effet, après laminage dans l'hydrogène liquide, la résistivité électrique est environ deux fois plus élevée que celle mesurée sur un échantillon de même pureté, déformé dans l'azote liquide au même taux de réduction (voisin de 97 %).

Valeurs typiques de la résistivité électrique de l'aluminium :

laminé dans l'hydrogène liquide	$704.10^{-9}\Omega.cm$
laminé dans l'azote liquide	$270.10^{-9}\Omega.cm$
recuit à 600°C	$1.10^{-9}\Omega.cm$

La figure 9 compare la restauration de la résistivité électrique de deux échantillons laminés dans les mêmes conditions respectivement dans l'azote et dans l'hydrogène liquides (recuits successifs de 60 minutes). Bien que la densité des défauts ponctuels soit très différente dans les deux cas, leur élimination s'effectue sensiblement dans les mêmes domaines de températures. Le laminage à 20,3°K permet de mettre en évidence complètement le premier stade, qui peut atteindre à lui seul 14,8 % de l'évolution totale (tableau IV). D'autre part, la chute de résistivité électrique due à la recristallisation se produit à température plus basse.

Si l'on analyse les résultats sur la courbe dérivée, relative à l'échantillon laminé dans l'hydrogène liquide (figure 10), on retrouve les quatre stades précédemment observés après déformation à 77°K. En partant des plus basses températures, on observe maintenant le premier pic nettement défini vers 80°K, suivi du deuxième dont le sommet se situe vers 125°K. Bien que son amplitude soit toujours faible l'existence de ce dernier parait certaine car nous

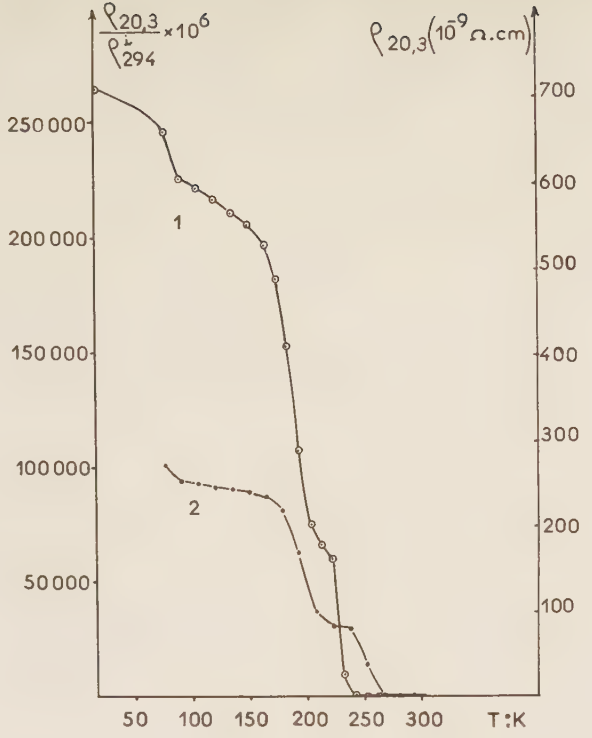


Figure 9 : Comparaison des courbes de recuits isochrones (recuits successifs de 60 mn) relatives à 2 échantillons laminés à un taux de réduction de :
1 - 97 % dans l'hydrogène liquide ; 2 - 96,5% dans dans l'azote liquide.

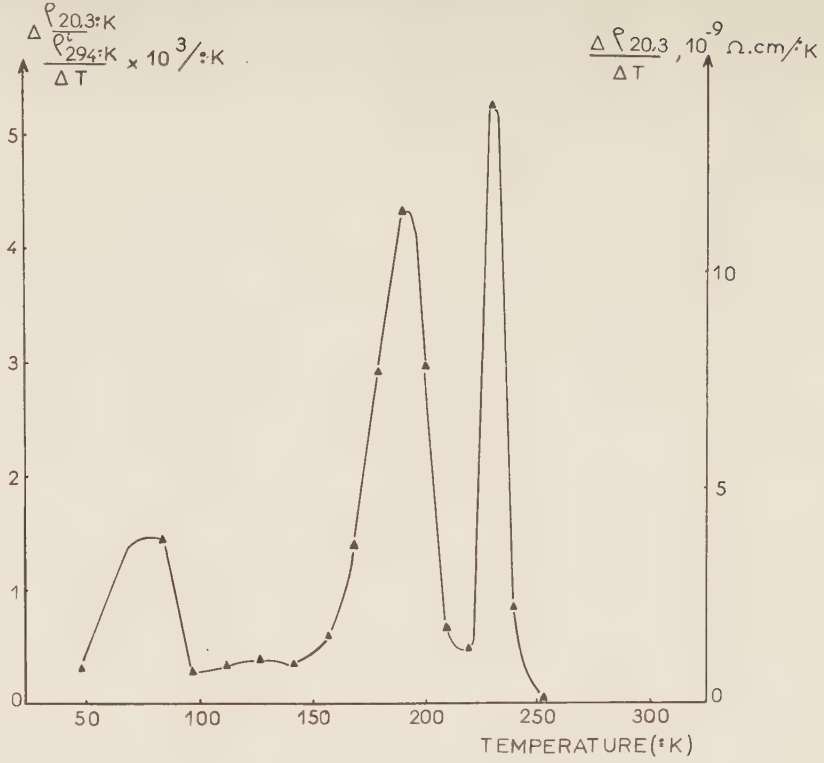


Figure 10 : Courbe dérivée approchée de la courbe 1, figure 9.

l'avons retrouvé dans tous nos échantillons. Le pic dû à l'annihilation des défauts du troisième stade est légèrement reporté vers les basses températures (vitesse maximale à 190 au lieu de 196°K). Enfin, le dernier maximum de 230°K beaucoup plus aigu indique que le métal recristallise dans un intervalle de température plus étroit, lorsque l on abaisse la température de déformation.

b) Détermination de l'énergie d'activation des différents stades de restauration

La cinétique de guérison des défauts a été suivie à plusieurs températures, en élevant la température de recuit lorsque la portion de courbe isotherme est suffisamment précisée. La figure 11 donne un exemple de la succession des courbes obtenues à 63, 77 et 90°K. Au point d'intersection de deux courbes isothermes, le rapport des pentes, déterminées par extrapolation sur chaque courbe, est égal au rapport des vitesses d'élimination des défauts aux deux températures considérées T_1 et T_2, pour un état donné d'évolution du métal. La relation :

$$[\, d(\Delta\rho)/dt \,]_1 / [\, d(\Delta\rho)/dt \,]_2 = \exp - \frac{E}{k}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

(E : énergie d'activation, k : constante de Boltzmann)

permet ensuite de calculer les différentes valeurs de l'énergie d'activation qui sont reportées sur les courbes 12 et 13. Au premier pic, on peut associer une énergie égale à 0,22 ± 0,02 eV. Entre 115 et 140°K, les valeurs sont plus dispersées et nous avons adopté une valeur moyenne de 0,32 eV. Enfin, la variation importante de résistivité électrique au-dessus de 160°K, représentée par le troisième pic sur la courbe dérivée 10, correspond à l'élimination de défauts avec une énergie moyenne de 0,56 ± 0,06 eV.

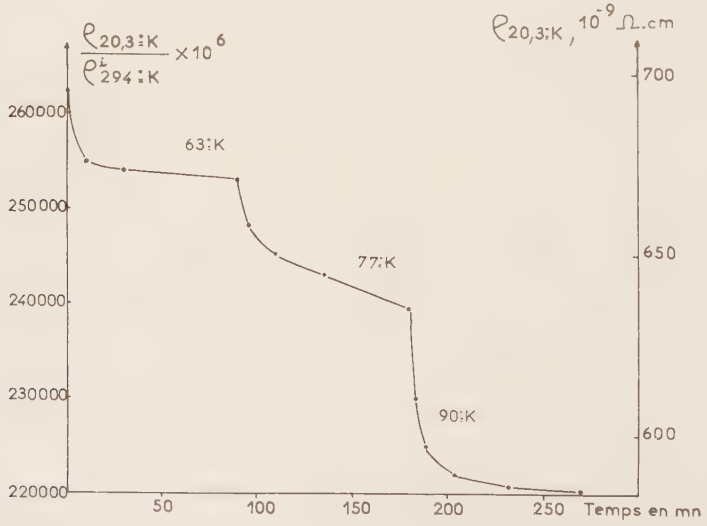


Figure 11 : Exemple de courbes de recuits isothermes successifs à 63, 77 et 90°K, permettant de déterminer l'énergie d'activation par la méthode du "changement de pente".

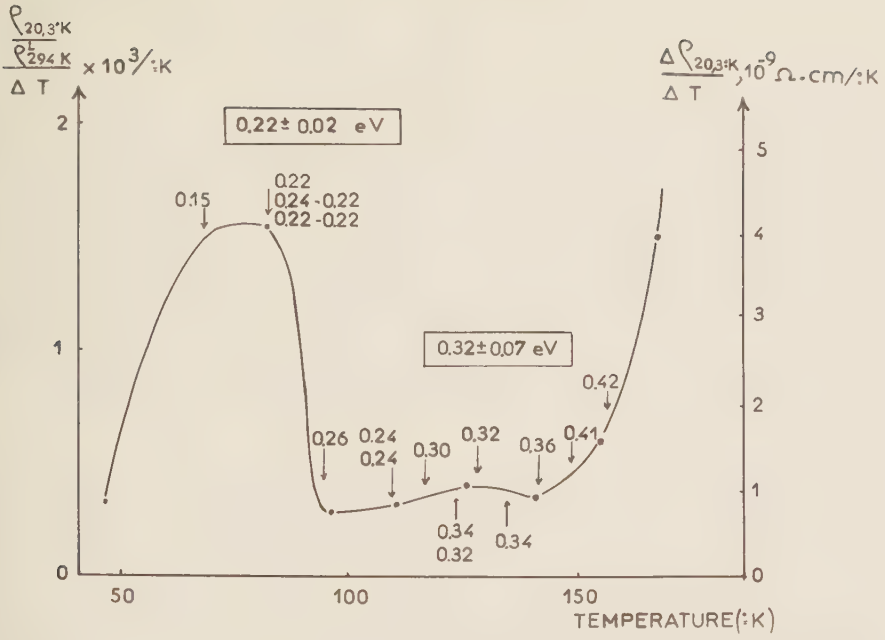


Figure 12 : Valeurs de l'énergie d'activation (en électrons-volts) obtenues pour l'élimination des défauts entre 60 et 160°K sur un échantillon laminé dans l'hydrogène liquide.

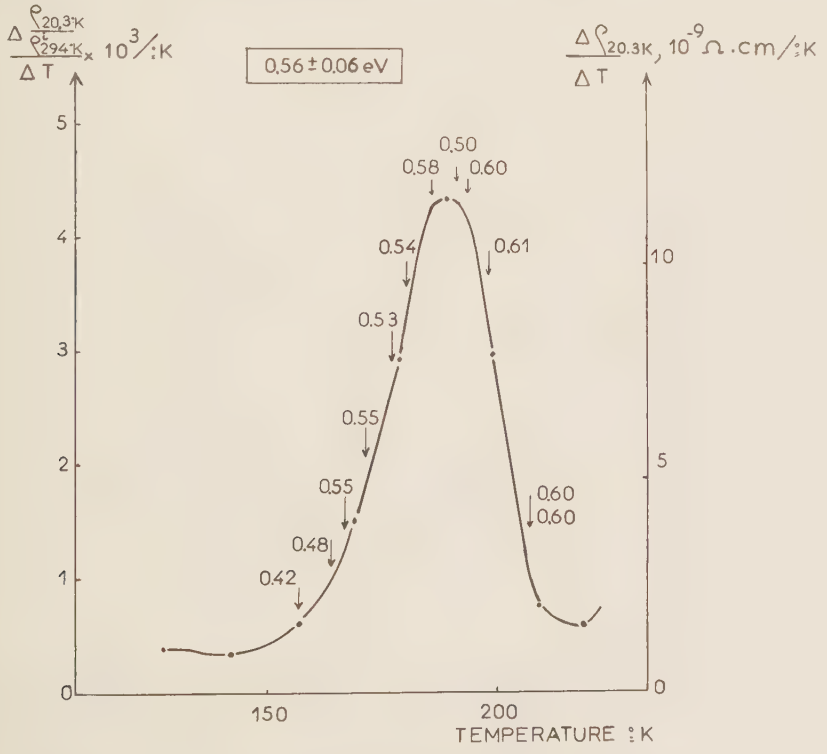


Figure 13 : Valeurs de l'énergie d'activation (en électrons - volts) trouvées pour l'élimination des défauts entre 160 et 210°K sur un échantillon laminé dans l'hydrogène liquide.

c) Etude des courbes de recuits isothermes

D'après l'examen des courbes isothermes à différentes températures, nous avons tenté de préciser la cinétique d'annihilation des défauts correspondant aux quatre étapes de restauration. Ces courbes ont été tracées en portant, en fonction du temps, la variation du rapport $\Delta\rho/\Delta\rho_0$, où $\Delta\rho_0$ représente la variation totale de résistivité au cours du stade étudié et $\Delta\rho$ l'excès de résistivité qui subsiste après un traitement thermique donné. En général, le métal se restaure trop lentement pour que tous les défauts du stade puissent s'éliminer complètement même après un temps très long de recuit isotherme. Dans ce cas, nous avons adopté comme valeur finale de la résistivité, celle mesurée après un recuit de 60 minutes à une température légèrement supérieure, définie par la fin du pic sur la courbe dérivée. Cette valeur caractérise également le début du stade suivant.

1er stade

Au cours de recuits isothermes à 77°K et à 90°K, nous avons observé une variation rapide de la résistivité équivalente à 14,5 % de l'évolution totale, suivie d'une autre plus lente. Ce taux de restauration étant en accord avec celui défini par les recuits isochrones successifs, nous avons admis que cette évolution rapide (figure 14), correspondait au premier stade de restauration. Si l'on suppose que la variation de l'excès de résistivité dû aux imperfections puisse être représentée par une loi de la forme :

$$\frac{d(\Delta\rho)}{dt} = - K\,(\Delta\rho)^{\gamma}\ \exp - \frac{E_m}{kT}$$

γ : ordre de la cinétique ;

E_m : énergie de migration des défauts ;

k : constante de Boltzmann

la mesure de la pente des courbes $d(\Delta\rho)/dt = f(\Delta\rho)$ tracées en coordonnées logarithmiques devrait donner l'ordre de la cinétique. Une telle représentation pour les recuits effectués à 77 et 90°K ne donne pas des droites mais conduit à des valeurs variables de γ (figure 15). Il n'est pas possible de définir l'ordre de la cinétique et il est vraisemblable que plusieurs processus agissent simultanément. Nous avons essayé de voir si le premier stade pouvait correspondre à la migration simultanée de plusieurs types de défauts avec des cinétiques du premier ordre, mais un tel modèle ne convient pas non plus.

Les courbes 14 permettent par ailleurs de retrouver des valeurs de l'énergie d'activation dans l'intervalle 77-90°K. La comparaison des temps τ_1 et τ_2 nécessaires pour atteindre, à ces deux températures, un taux de restauration donné ($\Delta\rho/\Delta\rho_0$ inférieur à 40 %) conduit à une énergie d'activation comprise entre 0,216 et 0,223 eV en accord avec les valeurs précédemment obtenues par une méthode différente (Cf : paragraphe II-3-b).

2ème stade

Après élimination des défauts du premier stade, nous avons suivi l'évolution de la résistivité électrique au cours d'un recuit à 123°K (figure 16). La fin du stade a été déterminée en portant l'échantillon 60 minutes à 153°K (-120°C). Comme précédemment, l'analyse des courbes ne permet pas d'observer une loi simple de restauration avec une cinétique d'ordre peu élevé (figure 17).

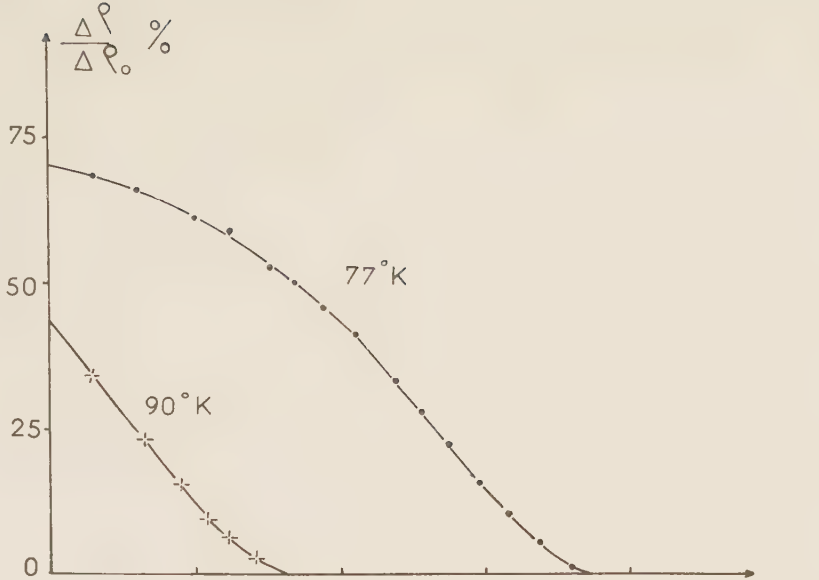


Figure 14 : Allure générale des courbes de recuits isothermes à 77 et 90°K (premier stade) après laminage dans l'hydrogène liquide.

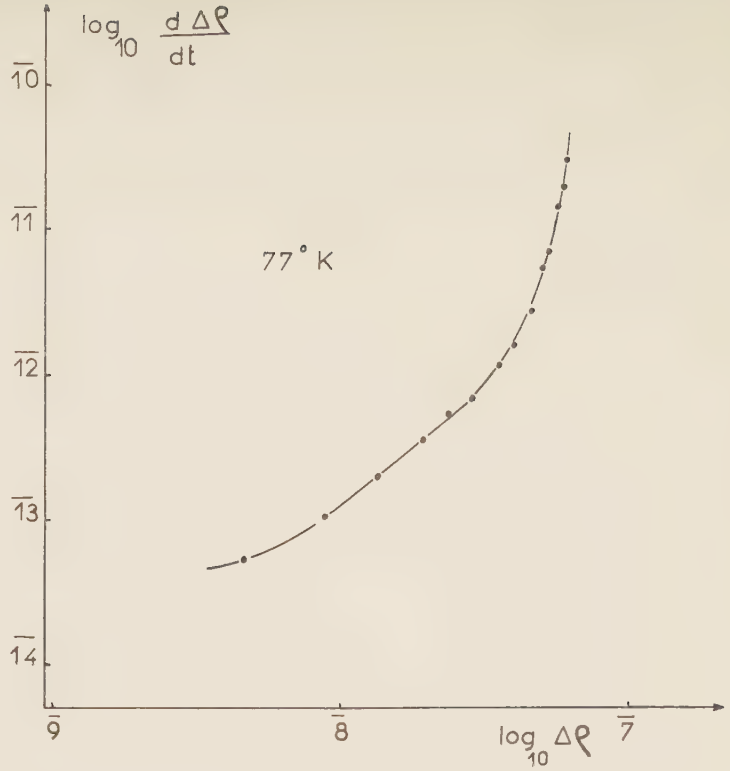


Figure 15 : Essai de détermination de l'"ordre apparent" de la cinétique d'annihilation des défauts sur un échantillon laminé dans l'hydrogène liquide et recuit à 77°K (premier stade).

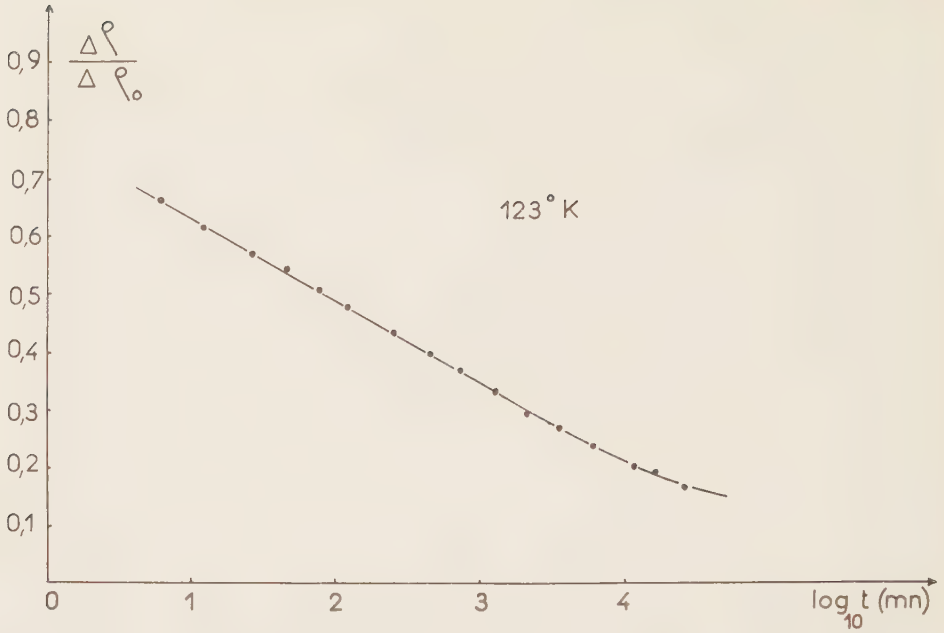


Figure 16 : Courbe de recuit isotherme à 123°K correspondant à l'élimination des défauts du deuxième stade, après laminage dans l'hydrogène liquide.

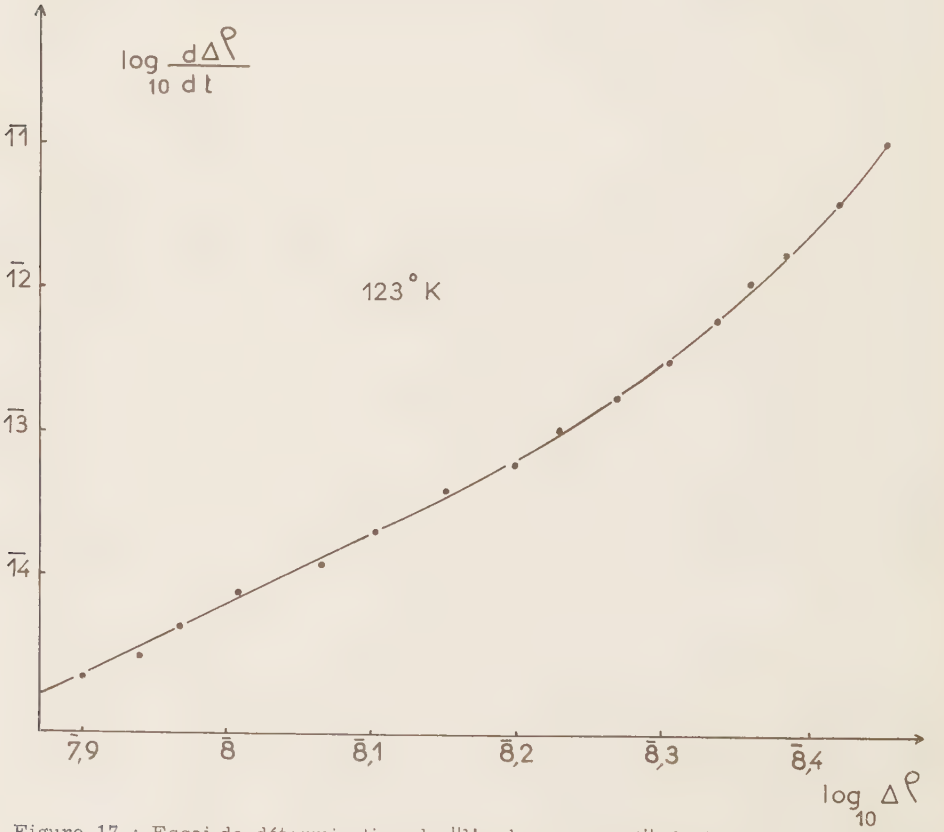


Figure 17 : Essai de détermination de "l'ordre apparent" de la cinétique de disparition des défauts du deuxième stade, dans un échantillon laminé dans l'hydrogène liquide et recuit à 123°K.

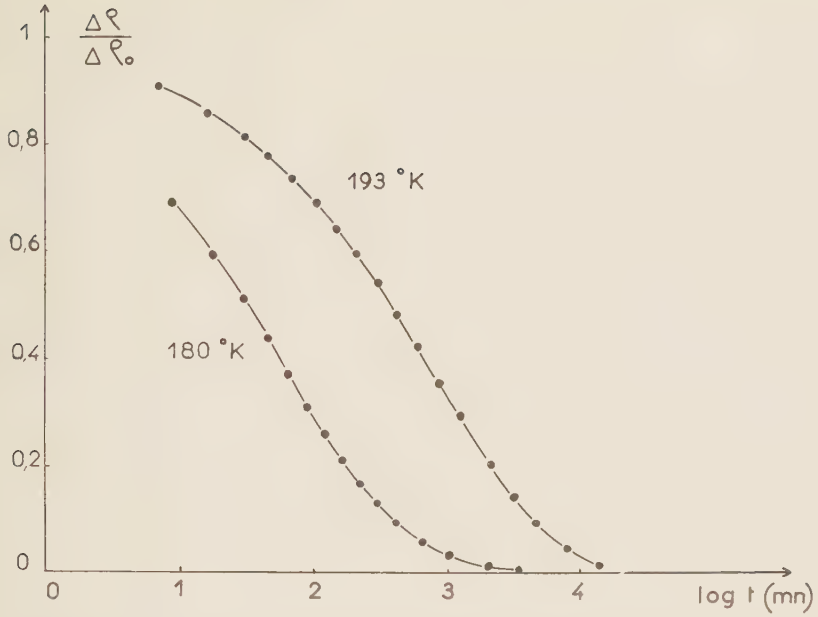


Figure 18 : Courbes de recuits isothermes caractéristiques du troisième stade de restauration d'un échantillon laminé dans l'hydrogène liquide.

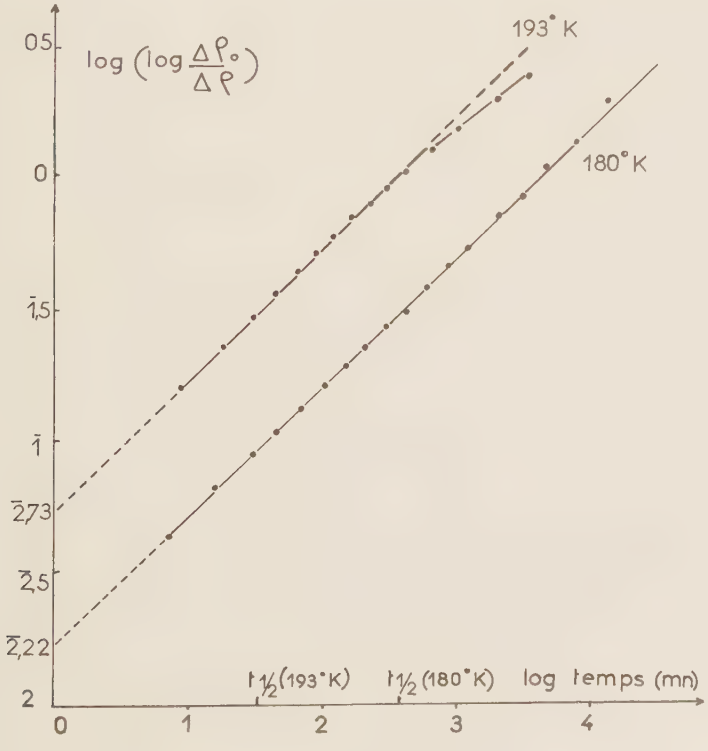


Figure 19 : Etude analytique des courbes de recuits isothermes de la figure 18 : $\Delta\rho = \Delta\rho_0 \exp(-At^{0,5})$.

3ème stade

La figure 18 représente l'allure des courbes isothermes à 180°K (-93°C) et à 193°K (-80°C). Nous avons voulu vérifier si, dans cet intervalle de température, la cinétique de restauration des défauts suivait la même loi que celle observée au cours du même stade après laminage dans l'azote liquide. Effectivement, les courbes 19 sont des droites de pente voisine de 0,5 (0,49) représentatives de l'équation $\Delta\rho/\Delta\rho_0 = \exp - At^{0,5}$, correspondant à une migration de défauts lacunaires vers les dislocations. A la fin du recuit à 180°K, nous avons considéré que les imperfections du troisième stade étaient complètement éliminées par un traitement de 60 minutes à 203°K (-70°C). En ce qui concerne la courbe de 193°K, elle a été établie à une température suffisamment élevée pour que le métal commence à recristalliser après guérison des défauts ponctuels. Ce changement de cinétique se traduit, sur la courbe isotherme, par un point d'inflexion que nous avons pris comme fin du troisième stade. Dans ce cas, une faible erreur sur cette valeur entraîne une imprécision assez grande sur la détermination des derniers points expérimentaux et les écarts à la droite de pente 0,49 observés à la fin de la restauration ($\Delta\rho/\Delta\rho_0 < 3,5\ \%$) ne sont pas nécessairement significatifs.

4ème stade

La recristallisation a également été étudiée par mesure de la résistivité électrique. Les courbes isothermes, tracées à 246 et à 278°K (figure 20), sont sensiblement parallèles lorsque l'excès de résistivité $\Delta\rho$ dû aux défauts de ce stade est inférieur à 90 % de sa valeur initiale. La comparaison des temps nécessaires pour recuire une fraction donnée de la résistivité donne une valeur de l'énergie d'activation constante et égale à 0,56 ± 0,02 eV pendant toute la durée du phénomène.

IV - DENSITE DES DISLOCATIONS INTRODUITES PAR ECROUISSAGE DANS L'AZOTE LIQUIDE ET DANS L'HYDROGENE LIQUIDE.

En adoptant pour la migration des défauts lacunaires vers les dislocations, la cinétique proposée par Wintenberger (26), nous avons essayé d'évaluer la concentration β des dislocations présentes dans un échantillon laminé dans l'azote liquide ou dans l'hydrogène liquide. Le calcul permet seulement d'atteindre une valeur approximative de la densité, car il faut admettre que toutes les dislocations participent au processus et que leur répartition dans le métal est homogène, ce qui n'est pas le cas comme le révèlent les observations sur feuilles minces dans le microscope électronique. D'autre part, nous avons assimilé les défauts à des monolacunes. Or, il n'est pas certain que cette hypothèse soit exacte (Cf: paragraphe II-6).

Si nous prenons pour l'énergie d'intéraction entre une dislocation et une lacune située à la distance r, la moyenne des valeurs calculées pour une dislocation coin et une dislocation vis : $w \# - \frac{\mu v b^2}{16 r^2}$ (10) (35), la variation de résistivité due à la migration des lacunes dans l'aluminium s'écrit :

$$\Delta\rho = \Delta\rho_0 \exp - \pi\beta \left(D_L \frac{\mu b^2 v t}{2kT} \right)^{0,5}$$

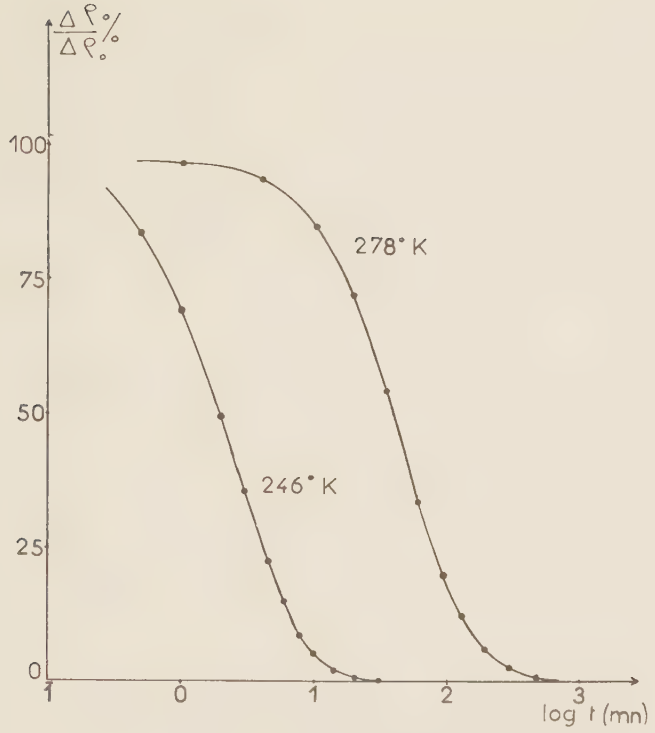


Figure 20 : Courbes de recuits isothermes caractéristiques de la recristallisation d'un échantillon laminé dans l'hydrogène liquide (quatrième stade).

En considérant que le volume v d une lacune est égal au volume atomique $v = \frac{b^3}{\sqrt{2}}$, l'équation précédente s'écrit :

$$\Delta\rho = \Delta\rho_0 \exp - \pi\beta \left(D_L \frac{\mu b^5 t}{2\sqrt{2}kT} \right)^{0,5} \qquad (1,II)$$

k : constante de Boltzmann = $1,38.10^{-16}$ erg. (degré)$^{-1}$

μ : module de cisaillement = $2,7.10^{11}$ dynes. (cm)$^{-2}$

b : module du vecteur de Burgers = $2,86.10^{-8}$ cm

D_L : coefficient de diffusion des lacunes varie avec la température T suivant la relation $D_L = D_0 \exp - E_m/kT$.

(E_m : énergie de diffusion des lacunes a été identifiée à la valeur expérimentale de 0,58 eV trouvée pour l'énergie d'activation d'élimination des défauts du troisième stade ; D_0 a été pris égal à 0,2 cm^2.s^{-1}) (Cf annexe, Chapitre II).

De la relation (1-II) on peut extraire la densité de dislocations β :

$$\log_{10}\beta = -\log_{10}\pi - \frac{1}{2}\log_{10}\left(D_L \frac{\mu b^5}{2\sqrt{2}kT}\right) - \log_{10}(\log_{10}e) + \left(\log_{10}\frac{\Delta\rho_0}{\Delta\rho}\right)_{t=1}$$

$\log_{10}\left(\frac{\Delta\rho_0}{\Delta\rho}\right)_{t=1}$ est l'ordonnée à l'origine des droites de pente 0,5 représentatives de la cinétique de restauration du troisième stade [figure 19 et courbe de 184°K (figure 8)].

Si l'on admet que l'excès de résistivité électrique restauré pendant la recristallisation correspond à la disparition des dislocations introduites par écrouissage, il est possible d'estimer l'influence $\Delta\rho$ d'une densité β de dislocations sur la résistivité électrique de l'aluminium. Les résultats obtenus sur trois échantillons sont précises ci-dessous.

Température de laminage (°K)	Nombre de lignes de dislocations par cm^2 (β)	$\Delta\rho^*$ ($10^{-9}\Omega.cm$)	ρ_0^{**} ($\Omega.cm^3$)
20,3	$15,75.10^{11}$	135	$8,5.10^{-20}$
20,3	$16,3\ .10^{11}$	158	$9,7.10^{-20}$
77	$9,0\ .10^{11}$	63	$7,0.10^{-20}$

* Excès de résistivité électrique éliminé pendant la recristallisation

** Influence sur la résistivité électrique d'une densité de dislocations égale à l'unité.

Ces valeurs de ρ_0 sont inférieures aux résultats expérimentaux de Cotterill (36), Clarebrough (37) et Yoshida (38) qui ont respectivement obtenu : 7.10^{-19}, $3,3.10^{-19}$ et $6.10^{-19}\ \Omega.cm^3$.

V - INFLUENCE DES IMPURETES SUR LE PROCESSUS DE RESTAURATION

Il était intéressant de voir si la présence d'impuretés dans un métal déformé à basse température était susceptible de modifier l'élimination des défauts. Pour simplifier l'étude du phénomène, en évitant une interaction éventuelle des différentes impuretés en présence, nous avons laminé dans l'hydrogène liquide un alliage à base d'aluminium très pur contenant 0,0135 at % d'argent.

Les courbes 21 permettent de comparer l'évolution de la résistivité électrique de l'aluminium purifié par "zone fondue" et de l'alliage, laminés de 97 % et recuits successivement pendant 60 minutes à des températures croissantes. L'addition d'un élément étranger ne modifie pas l'allure de la restauration qui s'effectue toujours en quatre étapes. Sur la courbe dérivée (figure 22), la position des trois premiers pics correspondant à l'annihilation des défauts ponctuels n'est pas modifiée dans l'échelle des températures, et nous avons retrouvé les mêmes valeurs de l'énergie d'activation que dans le cas d'un métal pur. Par contre, le maximum relatif à la recristallisation, situé vers 245°K, est beaucoup plus aplati et se trouve rejeté d'une quinzaine de degrés vers les hautes températures par rapport au métal pur. Malgré l'addition de 0,0135 at % d'argent, l'alliage recristallise toujours au-dessous de la température ambiante mais plus lentement.

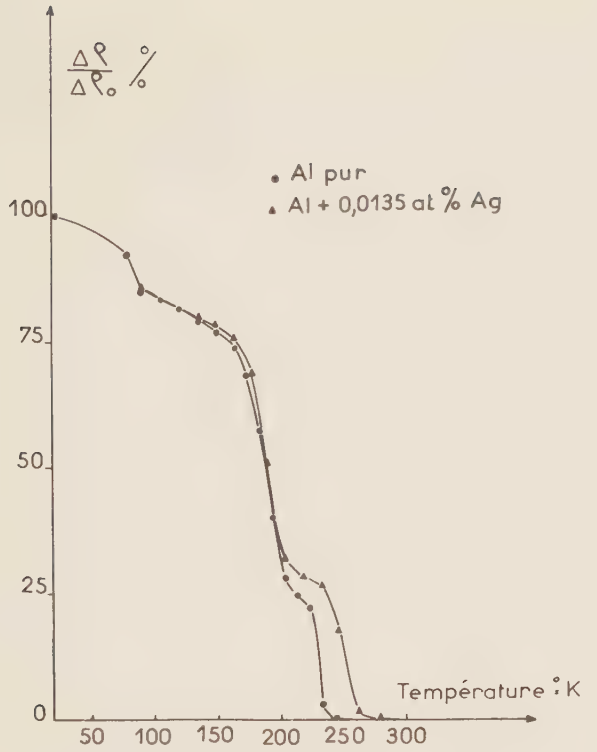


Figure 21 : Influence de 0,0135 at % d'argent sur l'évolution de l'excès de résistivité électrique dû aux défauts introduits par laminage de 97 % dans l'hydrogène liquide (recuits isochrones successifs de 60 mn).
1 - métal purifié par "zone fondue" ; 2 - alliage.

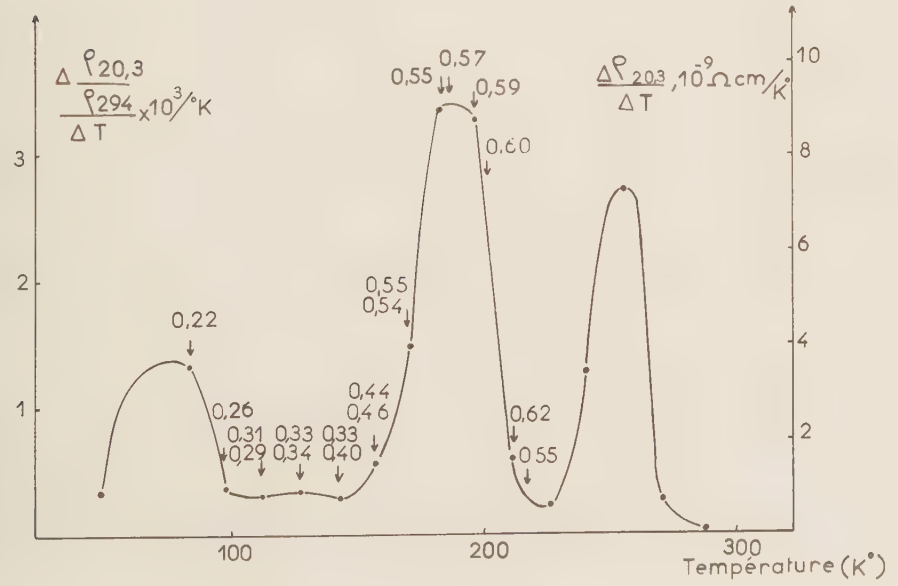


Figure 22 : Courbe dérivée approchée de la courbe 2, figure 21 (Les valeurs de l'énergie d'activation sont exprimées en électrons-volts).

Un examen plus détaillé des courbes fait cependant apparaître des modifications relatives à l'annihilation des défauts lacunaires. L'excès de résistivité qui s'élimine au cours de la recristallisation de l'alliage augmente, tandis que l'amplitude du troisième stade est en régression (tableau VI). Or, un accroissement de la densité des dislocations dans un métal déformé devrait s'accompagner d'une augmentation de la concentration des défauts ponctuels, donc des lacunes. Puisqu'il n'en est pas ainsi, on peut penser que les impuretés modifient l'élimination de ces défauts et qu'une partie des lacunes est piégée par les atomes d'argent.

TABLEAU VI

Comparaison de l'évolution de la résistivité électrique au cours des différents stades de restauration dans l'aluminium purifié par fusion de zone et dans un alliage contenant 0,0135 atomes pour cent d'argent.

% de résistivité éliminé après laminage de 97 % dans l'hydrogène liquide	Aluminium pur	Aluminium + 0,0135 at % d'argent
Premier stade	14,5	14
Deuxième stade	7,5	7,5
Troisième stade	54,5	50
Recristallisation	23,5	28,5

VI - INTERPRETATION ET DISCUSSION DES RESULTATS

L'élimination des défauts créés dans un métal par irradiation, par trempe ou par déformation à basse température a été divisée en 5 stades classés de I à V en allant des plus basses températures vers les plus élevées (39). D'après les travaux effectués dans ce domaine sur les métaux cubiques à faces centrées, seuls les quatre derniers de ces stades ont pu être mis en évidence dans des échantillons de cuivre, d'or, d'argent ou de nickel recuits après déformation. En ce qui concerne l'aluminium très pur déformé à basse température, nous pensons avoir identifié sans ambiguïté les stades IV et V. Le stade V correspond à la recristallisation du métal qui se produit à une température inférieure à l'ambiante avec une énergie d'activation de 0,57 ± 0,02 eV et qui, outre les mesures de résistivité électrique, est mis en évidence par micrographie optique et par diffraction des rayons X.

Nous avons attribué le stade IV à l'élimination aux dislocations de défauts lacunaires créés par laminage dans l'azote ou dans l'hydrogène liquides. En effet la cinétique de restauration trouvée expérimentalement $\Delta \rho = \Delta \rho_0 \exp - At^m$ avec $m = 0,5$ peut être interprétée en admettant que les défauts qui sont attirés vers les dislocations, ont en effet de taille négligeable. Panseri (10) a également observé sur des fils d'aluminium comprimés de 42 % à 77°K une étape de restauration présentant sensiblement les mêmes caractéristiques.

Le problème est de déterminer si ces imperfections sont effectivement des lacunes simples, car de nombreuses expériences de trempe donnent pour l'énergie de migration de ces défauts des valeurs assez dispersées, comprises entre 0,44 et 0,65 eV (33) (40) (41) (42) (43) et qui dépendent des conditions expérimentales de trempe. Dans de récentes études de trempe sur l'aluminium très pur, Doyama et Koehler (44) proposent la valeur de 0,50 ± 0,04 eV pour l'énergie de migration des bilacunes.

Théoriquement l'énergie de migration d'une lacune simple peut être calculée en retranchant son énergie de formation de la valeur de l'énergie d'autodiffusion dans l'aluminium. En adoptant pour l'énergie de formation la valeur moyenne de 0,77 eV déterminée par de nombreux travaux (40) (41) (45 (46) (47) et 1,44 eV comme valeur moyenne de l'énergie d'autodiffusion (48) (49) (50) on obtient une énergie de migration des monolacunes de 0,67 eV supérieure à la valeur de 0,56 eV que nous avons obtenue dans nos expériences de déformation. Si nous pensons que les défauts qui migrent dans ce stade sont de type lacunaire, il n'est pas certain que ce soient des monolacunes.

Par ailleurs, en admettant que les défauts qui migrent au cours du stade IV soient des monolacunes et connaissant leur influence sur la résistivité électrique ($\Delta\rho = 2,2.10^{-6}\Omega.cm/at\ \%$), valeur moyenne de celles obtenues par Cotterill (36) et Balluffi (45), on peut en déduire un ordre de grandeur de leur concentration. Les résultats sont rassemblés ci-dessous :

	Après laminage dans l'azote liquide	Après laminage dans l'hydrogène liquide
Excès de résistivité électrique s'éliminant au cours du 3ème stade ($10^{-9}\Omega.cm$)	155	381
Ordre de grandeur de la concentration des lacunes	7.10^{-4}	17.10^{-4}

Précédant le stade IV, nous avons obtenu après déformation dans l'hydrogène liquide deux étapes de restauration représentées par 2 pics d'amplitudes très inégales, situés vers 90° et 125°K sur les courbes dérivées. L'identification des défauts qui migrent au cours de ces 2 étapes s'avère délicate. Il est vraisemblable que plusieurs mécanismes d'élimination se produisant simultanément dans les mêmes intervalles de températures, il n'est pas possible d'observer des cinétiques simples de disparition des défauts. De plus, nous n'avons pas pu déceler dans les limites des concentrations étudiées, une influence sensible des atomes d'argent en solution solide dans le réseau.

Le deuxième stade est caractérisé par une énergie d'activation moyenne de 0,32 eV et nos données expérimentales sont insuffisantes pour pouvoir connaître la nature des imperfections qui s'annihilent dans cet intervalle de température.

L'énergie d'activation de 0,22 eV adoptée pour le premier stade représente seulement une fraction de l'évolution (40 %) et nous avons obtenu une valeur de 0,15 eV au début de la restauration. Si l'on admet que dans

les expériences de vieillissement sous tension à 77°K, des interstitiels peuvent migrer à cette température, avec une énergie apparente de 0,1 eV, il n'est pas impossible que des défauts du même type puissent s'éliminer au cours du premier stade. Certains auteurs (51) ont également pu interpréter les processus de restauration du nickel déformé dans l'azote liquide par l'existence de bi-interstitiels.

En résumé, les mesures de résistivité électrique mettent en évidence dans des échantillons d'aluminium très pur, déformés dans l'azote ou dans l'hydrogène liquide, trois étapes de restauration précédant la recristallisation et qui correspondent à l'élimination de défauts ponctuels. Le dernier de ces stades, vers les hautes températures, a été attribué à la migration vers les dislocations introduites par écrouissage, d'imperfections de type lacunaire. Les deux premiers stades sont plus difficiles à identifier : nous avons déterminé des valeurs apparentes de l'énergie d'activation dans les domaines de températures auxquels ils se produisent, mais nous n'avons pu trouver une cinétique simple de restauration.

ANNEXE DU CHAPITRE II

L'évaluation du facteur préexponentiel du coefficient de diffusion des lacunes :

$$D_0 = 2b^2 . \nu . \exp (S_m/k) \qquad (2\text{-II})$$

ν : fréquence des vibrations atomiques du réseau

S_m : Entropie de migration des lacunes

a été faite à partir des résultats expérimentaux de Lundy et Murdock (48) sur l'autodiffusion dans l'aluminium à l'aide du radiotraceur ^{26}Al. D'après ces expériences, le coefficient préexponentiel D_0^* du coefficient d'autodiffusion D^* est égal à 1,71 $cm^2.s^{-1}$.

$$D^* = D_0^* \exp (-E_{autodif}/kT)$$

$$D_0^* = 2b^2 . \nu . \exp (S_m/k) . \exp (S_f/k) . f \qquad (3\text{-II})$$

S_f : entropie de formation des lacunes

f = 0,78 : facteur de corrélation dans les métaux cubiques à faces centrées .

La comparaison des relations (2-II) et (3-II) donne :

$$D_0 = \frac{D_0^*}{\exp (S_f/k) . f} \# 0,2 \ cm^2.s^{-1}$$

en prenant S_f/k = 2,4 d'après les mesures de concentration des monolacunes effectuées dans l'aluminium par Simmons et Balluffi (45).

CHAPITRE III

DÉFAUTS PRODUITS PAR IRRADIATION DANS LES NEUTRONS RAPIDES A LA TEMPÉRATURE DE L'AZOTE LIQUIDE

Etant données les difficultés de préciser la nature des défauts ponctuels qui s'éliminent après déformation à basse température, nous avons essayé de comparer ces résultats à ceux que pouvaient donner les expériences d'irradiation dans les neutrons rapides.

Précédemment Mc Reynolds (52) avait étudié par mesure des propriétés mécaniques et de la conductibilité électrique, la guérison des défauts produits dans l'aluminium irradié à la pile. La température d'irradiation oscillant entre 77 et 123°K, l'évolution du métal n'avait été suivie qu'au-dessus de 190°K. Par ailleurs, Blewitt (53) après irradiation à la pile dans un cryostat à hélium liquide a observé plusieurs étapes de restauration entre 4 et 150°K. Il était donc intéressant de déterminer si une partie des imperfections créées par irradiation dans l'azote liquide n'était pas susceptible de migrer à des températures inférieures à 190°K.

I - CONDITIONS EXPERIMENTALES D'IRRADIATION ET DE MESURE

Les essais ont été réalisés avec un métal purifié par "zone fondue" dont la teneur globale en impuretés est voisine de $3,5.10^{-6}$. Les échantillons qui se présentent sous forme de fils polycristallins de diamètre 0,6 mm, de longueur 40 cm, sont recuits pendant plusieurs heures à 600°C avant d'être irradiés. Afin d'éviter un écrouissage éventuel des échantillons au cours des manipulations, les fils sont enroulés sur une plaquette d'aluminium recouverte d'une couche d'alumine isolante formée par oxydation anodique. Après irradiation, les échantillons sont conservés plusieurs jours dans l'azote liquide, pour permettre à la radioactivité de décroître et sont ensuite fixés dans l'azote liquide sur le support destiné aux mesures électriques.

L'évolution du métal au cours des traitements thermiques a été suivie essentiellement par variation de la résistivité électrique mesurée à 20,3°K. Les mesures de résistance sont effectuées au moyen du pont de Thomson et pour les valeurs les plus faibles (inférieures à 5.10^{-5} ohms) en utilisant le montage à amplificateur galvanométrique.

Plusieurs échantillons ont été irradiés avec des doses différentes comprises entre 10^{17} et 10^{18} n/cm^2 dans des boucles à azote liquide installées dans les piles piscine Triton du C.E.N. de Fontenay aux Roses et Mélusine du C.E.N. de Grenoble(*).

(*) Nous tenons à remercier MM. Quéré et Conte du C.E.N.F.A.R. et MM. Bochirol et Bonjour du C.E.N.G. grâce à l'obligeance desquels les irradiations ont pu être réalisées.

La durée et la dose d'irradiation ainsi que l'accroissement des résistivités de chacun des fils étudiés sont rassemblés dans le tableau VII. Bien que les piles soient sensiblement de même puissance (2 MW), pour des temps d'irradiation voisins (48 et 50 h), les échantillons irradiés à Mélusine ont reçu une dose plus élevée car la boucle est plus proche du coeur dans cette pile. Les doses indiquées dans le tableau VII n'ont pas été mesurées directement et ne constituent qu'un ordre de grandeur. Il n'est donc pas possible d'en déduire une relation correcte entre l'accroissement total de résistivité électrique et la dose reçue.

TABLEAU VII

Pile	Triton	Triton	Mélusine
Durée d'irradiation (heures)	26	50	48
Dose d'irradiation approximative (n. rapides/cm^2)	1.10^{17}	2.10^{17}	1.10^{18}
Résistivité à 20,3°K après irradiation ρ_0 ($10^{-9}\Omega$.cm)	4,66 - 4,55	6,11 - 6,19	74,59 - 72,99
Résistivité à 20,3°K après recuit à 600°C ($10^{-9}\Omega$.cm)	1,07 - 1,07	1,10 - 1,07	1,08 - 1,08
Accroissement total de résistivité $\Delta\rho$ ($10^{-9}\Omega$.cm)	3,59 - 3,48	5,01 - 5,12	73,51 - 71,91

Valeurs de la résistivité électrique mesurées avant et après irradiation dans les neutrons rapides à 77°K.

II - RESTAURATION DE LA RESISTIVITE ELECTRIQUE DE L'ALUMINIUM IRRADIE

a) Recuits isochrones

Les échantillons sont recuits successivement à des températures croissantes entre 80 et 300°K pendant des temps égaux à 60 minutes. Les courbes 23 qui représentent en fonction de la température de recuit, la variation de l'excès de résistivité $\Delta\rho$ dû aux défauts, montrent que ceux-ci s'éliminent principalement en 2 étapes d'importance relative très différente.

L'amplitude du premier stade est toujours très faible par rapport au deuxième. Cependant, lorsque la dose d'irradiation augmente, le pourcentage de résistivité éliminé au cours de ce stade diminue et varie de 10,5 à 9,5 et 3,7 % pour les courbes 1, 2, 3 de la figure 23.

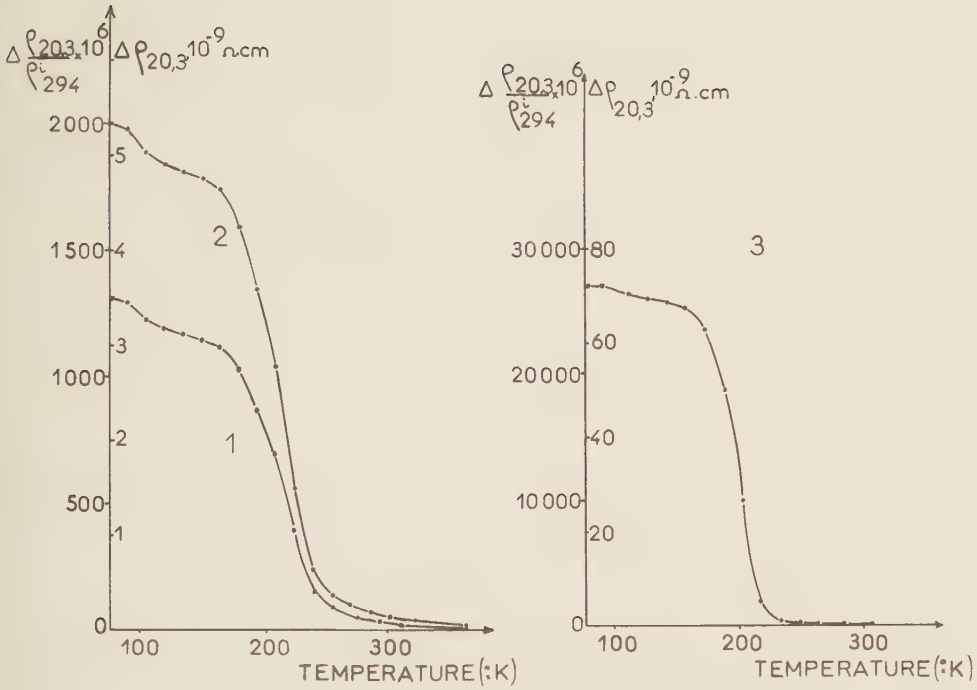


Figure 23 : Courbes de recuits isochrones successifs de 60 mn obtenues sur des échantillons irradiés à 77°K avec des doses différentes ; 1/ 26 heures à la pile Triton ; 2/ 50 heures à la pile Triton ; 3/.48 heures à la pile Mélusine.

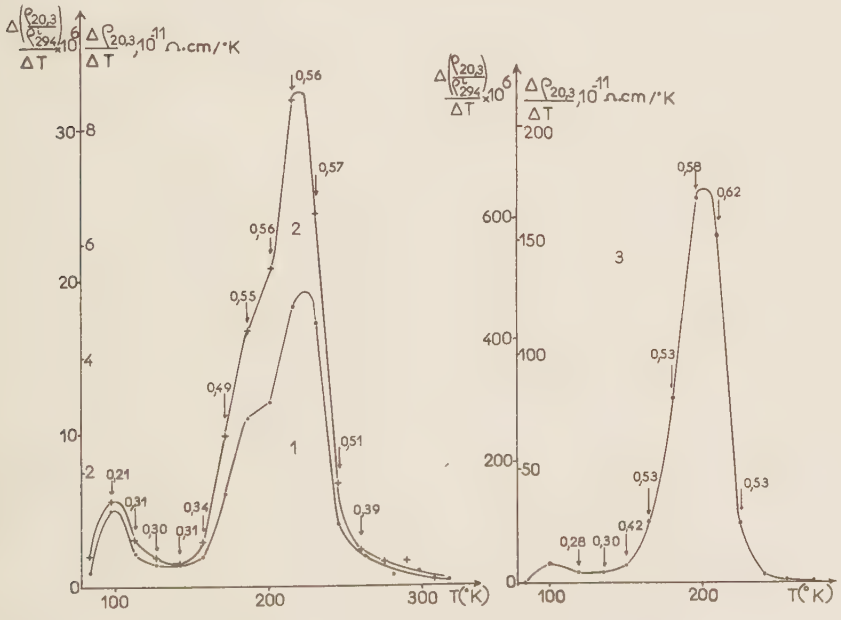


Figure 24 : Courbes dérivées approchées des courbes de la figure 23. Les valeurs de l'énergie d'activation reportées sur les courbes 2 et 3 sont exprimées en électrons-volts.

La presque totalité des imperfections guérit à des températures inférieures à l'ambiante. Seul subsiste, au-dessus de 20°C, un résidu de l'ordre du pour cent de l'excès initial de résistivité qui disparaît ensuite progressivement par recuit à des températures supérieures.

Les courbes dérivées des courbes précédentes (figure 24) permettent mieux de situer la position des différentes étapes de restauration dans l'échelle des températures. Le premier stade dont l'amplitude relative diminue pour des doses croissantes d'irradiation est représenté par un pic situé vers 100°K. Contrairement au précédent, la position du deuxième stade d'annihilation des défauts dépend de la dose d'irradiation et se déplace vers les basses températures quand celle-ci augmente. Le deuxième maximum de la courbe dérivée est reporté de 223 à 200°K lorsque la dose s'élève de 10^{17} à 10^{18}n/cm^2. Par ailleurs, pour les irradiations de l'ordre de quelques 10^{17}n/cm^2, le second pic ne présente pas une forme simple mais accuse un dédoublement d'autant plus accentué que la dose est plus faible.

b) Energie d'activation des différents processus de restauration

La succession des courbes isothermes tracées à chaque température de recuit entre 80 et 250°K a permis d'évaluer l'énergie d'activation correspondant à la guérison des défauts dans les échantillons irradiés avec les doses les plus élevées (2.10^{17} et 10^{18}n/cm^2). Au point d'intersection de 2 courbes, le rapport des pentes, déterminées par extrapolation sur chaque portion d'isotherme, est égal au rapport des vitesses d'élimination des défauts à deux températures différentes pour un même état de restauration. Les valeurs de l'énergie d'activation ainsi trouvées sont reportées sur les courbes 2 et 3 de la figure 24 et donnent une valeur moyenne de 0,56 ± 0,06 eV pour le second pic de la courbe dérivée. Dans le cas de l'irradiation à 1.10^{17}n/cm^2, les variations trop faibles de résistivité, au cours des recuits isothermes, n'ont pas permis de déterminer avec suffisamment de précision les valeurs de l'énergie d'activation par la méthode précédente. Il ne nous est donc pas possible de donner une valeur de l'énergie caractéristique de chacun des sous-stades mis en évidence.

c) Recuits isothermes

Nous avons commencé une étude sommaire de la cinétique de guérison des défauts sur l'un des échantillons irradiés 50 heures à la pile Triton. Les recuits isothermes permettent de suivre, en fonction du temps, l'évolution du rapport $\Delta\rho/\Delta\rho_0$ où $\Delta\rho_0$ représente la variation totale de résistivité au cours de chaque stade et $\Delta\rho$ l'excès de résistivité qui subsiste après un recuit donné. En ce qui concerne le premier stade, une courbe isotherme tracée à 103°K (figure 25) semble indiquer que la cinétique est complexe. En effet, l'ordre déterminé par la pente de la courbe représentant la fonction log $(d\Delta\rho/dt) = f(\log \Delta\rho)$ (Cf: chapitre II) est voisin de 5,5 (figure 26). Après un recuit de 1 heure à 133°K qui ne conserve que les imperfections s'éliminant pendant le deuxième stade, nous avons étudié la variation de résistivité électrique à 217°K (figure 27). A cette température, on peut admettre que la cinétique de restauration est partiellement d'ordre 2, puisque la courbe de la figure 28 est confondue avec une droite de pente 2,1 lorsque $\Delta\rho/\Delta\rho_0$ est inférieur à 0,53.

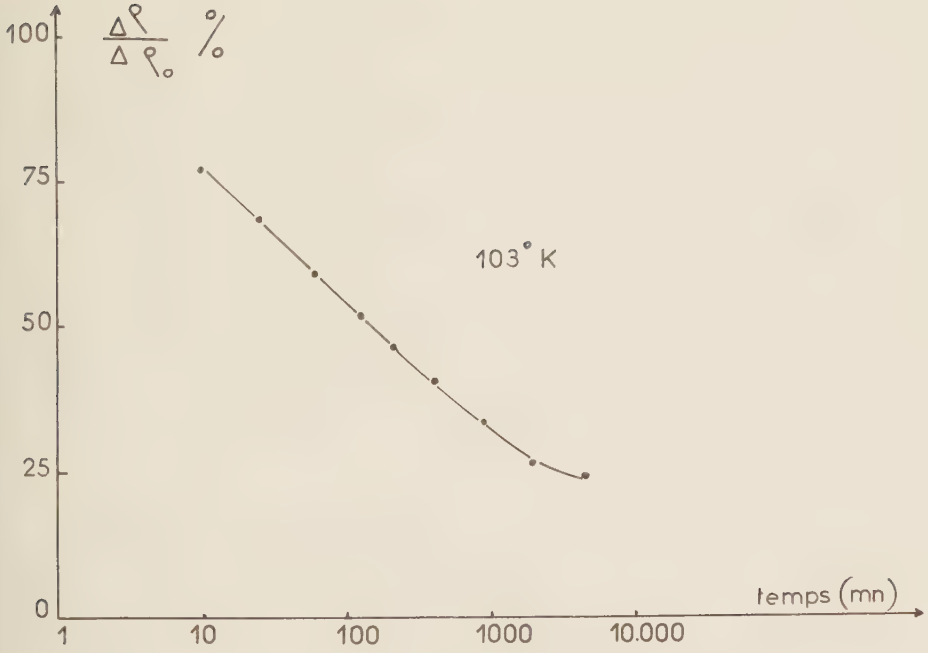


Figure 25 : Courbe de recuit isotherme à 103°K (-170°C) sur un échantillon irradié 50 heures à la pile Triton.

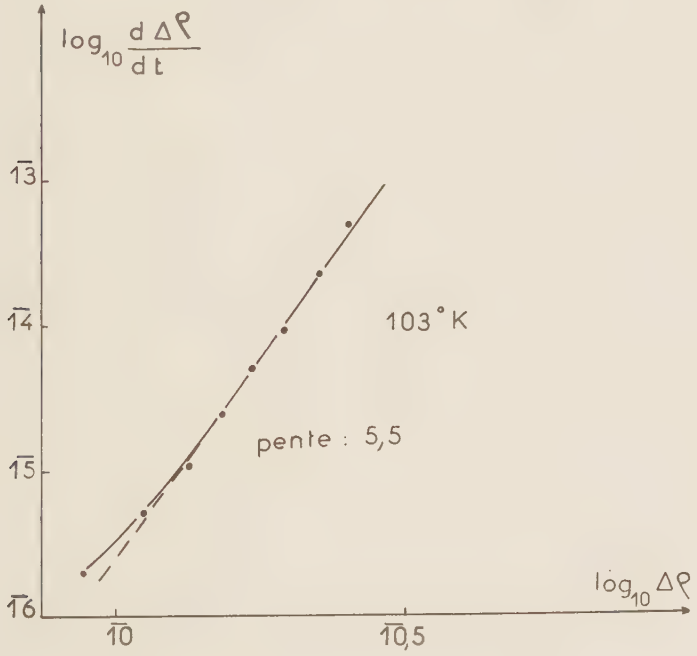


Figure 26 : Essai de détermination de "l'ordre apparent" de la cinétique d'élimination des défauts dans un échantillon recuit à 103°K après une irradiation de 50 heures à la pile Triton.

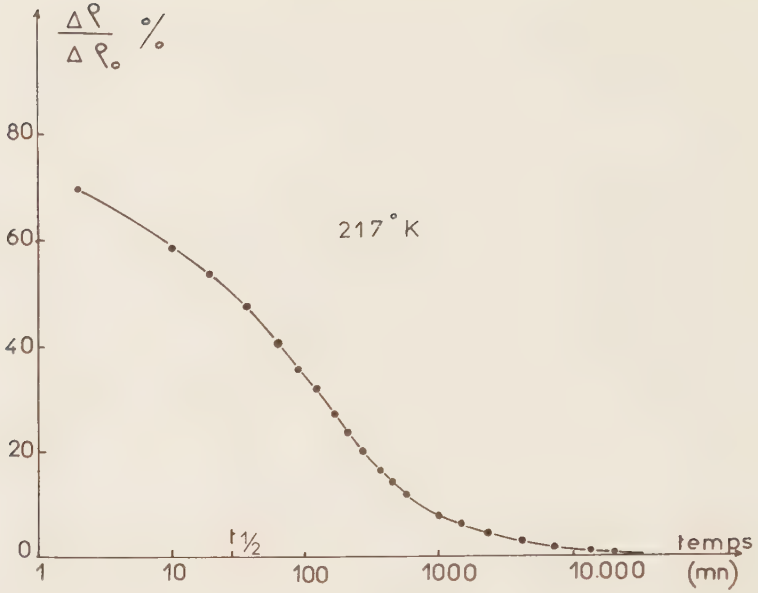


Figure 27 : Courbe de recuit isotherme à 217°K (-56°C) d'un échantillon irradié 50 heures à la pile Triton.

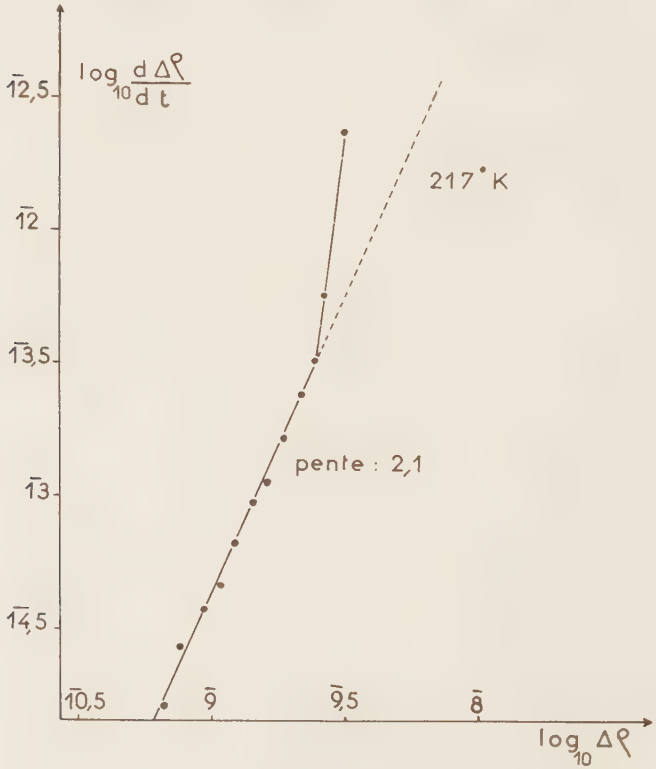


Figure 28 : Mise en évidence d'une cinétique apparente d'ordre 2 pour un échantillon irradié 50 heures à la pile Triton et recuit à 217°K.

III - INTERPRETATION ET DISCUSSION DES RESULTATS

Nos résultats expérimentaux sont dans l'ensemble comparables à ceux de Mc Reynolds et aux travaux plus récents de Ceresara (54), effectués principalement sur un aluminium moins pur contenant 50 p.p.m. d'impuretés. Compte tenu des différences dans les conditions expérimentales, les deux stades de restauration se produisent sensiblement dans les mêmes intervalles de température. L'énergie d'activation moyenne de 0,56 eV, relative au stade le plus important c'est-à-dire le deuxième, est très voisine des valeurs de 0,55 et 0,59 eV, respectivement obtenues par ces auteurs. Cependant, pour les doses d'irradiation les plus faibles, de l ordre de $10^{7} n/cm^{2}$, nous avons observé un dédoublement de ce stade, correspondant probablement à la superposition de deux processus de guérison des défauts. Une élévation de la dose d'irradiation introduit une plus grande densité d'imperfections dans le métal. Dans ce cas, les défauts qui s'éliminent avec une cinétique d'ordre 2 auront tendance à disparaître à une température plus basse et le déplacement du pic correspondant sur la courbe dérivée peut masquer le dédoublement.

Puisque les défauts migrent au cours du deuxième stade avec la même énergie d'activation moyenne et sensiblement dans la même gamme de températures que les défauts lacunaires introduits par laminage dans l'hydrogène liquide, on peut penser que malgré les différences du processus d'élimination il s'agit du même type d'imperfections. Comme nous l'avons vu précédemment (Cf: chapitre II), la valeur moyenne de 0,56 eV parait trop faible ou trop forte pour représenter l'énergie de migration d'une bilacune ou d'une monolacune. Si la cinétique de restauration n'est pas d'ordre 2 dans tout l'intervalle de température 135-310°K, il est probable que plusieurs types de défauts lacunaires s'annihilent simultanément et que l'on n'observe apparemment qu'un seul stade de restauration de la résistivité, d'autant plus marqué que la dose d'irradiation est plus élevée.

Il est très difficile d'émettre une hypothèse sur la nature des imperfections qui guérissent pendant le premier stade de restauration de la resistivité. D'une part la cinétique est complexe, d'autre part nous n'avons qu'une seule valeur expérimentale de 0,21 eV pour l'énergie d'activation correspondante. Il est possible que ces défauts soient des interstitiels qui, piégés par des impuretés résiduelles ou des dislocations, ne pourraient migrer qu'à des températures supérieures à celle de l'azote liquide. Il faut remarquer, par ailleurs, que pour des doses croissantes d'irradiation, ce stade aurait tendance à diminuer d'importance relative : c'est-à-dire à atteindre une saturation.

CHAPITRE IV

INFLUENCE D'ÉLÉMENTS D'ADDITION SUR LA RECRISTALLISATION DE L'ALUMINUM DE HAUTE PURETÉ

Des travaux effectués précédemment (14) ayant montré que l'addition de faibles quantités de cuivre ou de magnésium ne modifiait la recristallisation de l'aluminium très pur qu'au-dessus d'une certaine concentration, nous avons essayé de préciser cette influence dans des alliages plus concentrés et d'étudier l'action de quelques autres impuretés. Le vanadium, élément de transition, et l'argent, dont le rayon atomique (contrairement à celui du cuivre et du magnésium) est très voisin de celui de l'aluminium, ont retenu notre attention.

Après avoir rappelé les conditions d'écrouissage, de recuit et les moyens d'étude de la recristallisation, nous examinerons séparément l'effet des différents éléments d'addition sur les phénomènes de germination et de croissance des cristaux au sein de la matrice de métal écroui. Enfin, nous comparerons nos résultats expérimentaux aux interprétations théoriques proposées pour la migration d'un interface de recristallisation.

I - CONDITIONS D'ETUDE DE LA RECRISTALLISATION

Les différents alliages ont été élaborés à partir d'un aluminium, purifié par fusion de zone et contenant 5 parties par million d'impuretés résiduelles. Après un traitement d'homogénéisation de plusieurs jours à 600°C, le nombre de grains par cm^2 que l'on observe à la surface des échantillons (d'épaisseur 10 mm) peut varier de 3 à 9. Le métal est déformé par laminage dans l'azote liquide, à un taux de réduction de 97 %.

Des éprouvettes sont découpées à la température de l'azote liquide dans la tôle laminée, puis sont soumises à des recuits isothermes de durée croissante entre -40 et 200°C. Un cryostat permet d'obtenir les températures inférieures à l'ambiante (Cf: paragraphe II-1c). Au-dessus de 20°C, nous avons utilisé les points fixes définis par la température d'ébullition de différents corps purs dont la liste est rassemblée dans le tableau VIII. L'éprouvette métallique est immergée dans un bain de glycérine ou d'huile de silicone, maintenu à température constante par l'équilibre des deux phases liquide-vapeur du corps pur choisi.

La recristallisation a été étudiée par micrographie optique, par diffraction des rayons X et par mesure de la résistivité électrique.

TABLEAU VIII

Liquides	Température d'ébullition sous une atmosphère (en degrés Celsius)
éther	34,5
sulfure de carbone	46,3
acétone	56,5
trichloréthylène	87
eau	100
chlorobenzène	132
bromobenzène	155,5
chrlorure de benzyle	179

Points fixes, définis par la température d'ébullition de quelques corps purs et utilisés pour les recuits isothermes de recristallisation

L'observation micrographique en lumière polérisée des échantillons, oxydés anodiquement après polissage électrolytique, offre la possibilité de suivre séparément la germination et la croissance des nouveaux cristaux au début de la recristallisation. L'oxydation anodique s'effectue dans un bain contenant 49 % d'alcool méthylique, 49 % d'eau et 2 % d'acide fluorhydrique, sous une tension de 17 V pendant 3 minutes. Lorsque le métal recristallise au-dessous de la température ambiante, l'échantillon est poli puis oxydé à -60°C dans un bain d'acide nitrique et d'alcool méthylique (15). La pellicule d'alumine épitaxique, ainsi formée à basse température, permet de conserver une reproduction fidèle de la structure du métal recuit à des températures inférieures à 20°C.

La vitesse de croissance a été déterminée en mesurant le diamètre des plus gros grains que l'on suppose être apparus les premiers dans un échantillon. Ce diamètre varie linéairement en fonction du temps de recuit, puis tend vers une limite lorsque les cristaux deviennent jointifs. La pente de la portion rectiligne de la courbe permet d'évaluer la vitesse de croissance.

Pour étudier la vitesse de germination, nous avons suivi la variation en fonction du temps du nombre ν de germes présents par unité de volume du métal. Connaissant le nombre moyen N de cristaux par unité de surface et le diamètre moyen des grains, une valeur approchée de ν peut être donnée par la relation : $\nu = N \times \frac{1}{d}$. Tous les grains dénombrés sont ceux situés à une distance au plus égale à d/2 de la surface observée.

Un dispositif de rayons X, dans lequel l'une des extrémintés de l'échantillon plonge dans l'azote liquide, permet d'obtenir des diagrammes de diffraction à basse température. On peut ainsi contrôler l'état d'avancement de la recristallisation dans un échantillon et déterminer l'orientation des cristaux par rapport à celle du métal écroui.

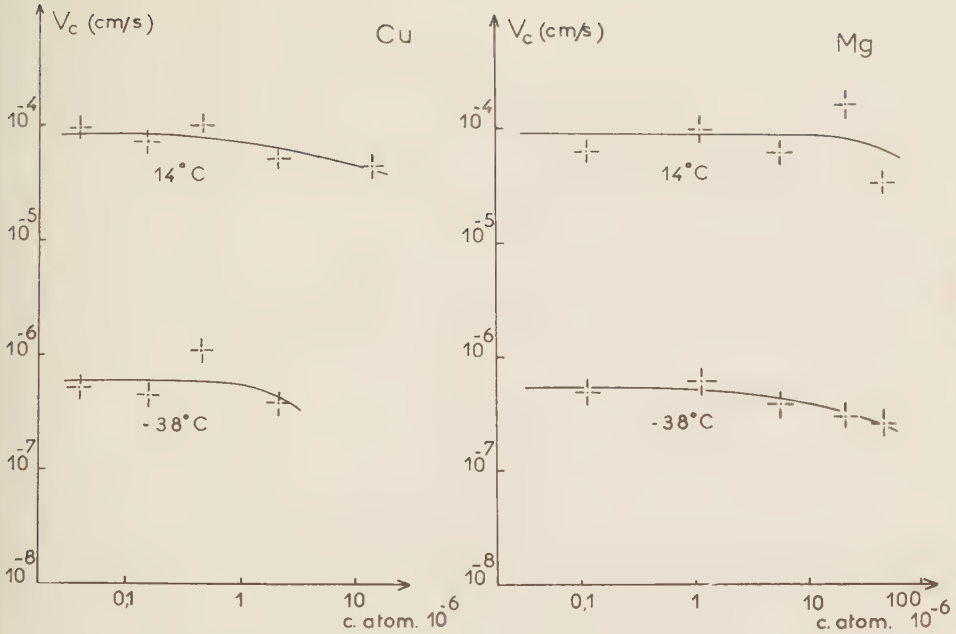


Figure 29 : Evolution de la vitesse de croissance des cristaux en fonction de la concentration atomique du cuivre et du magnésium dans l'aluminium.

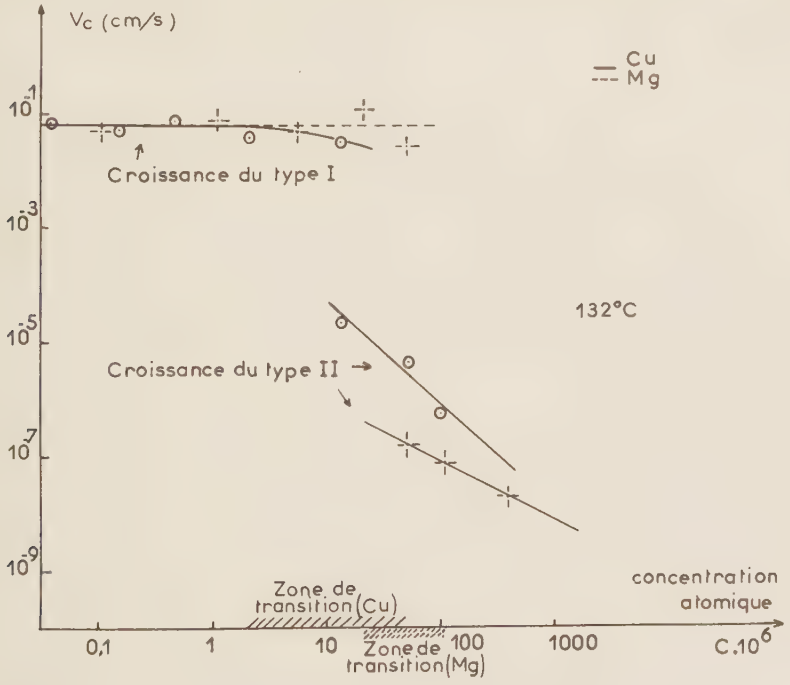


Figure 30 : Variation à 132°C de la vitesse de croissance des cristaux en fonction de la concentration atomique du cuivre et du magnésium dans l'aluminium. (Courbes supérieures : valeurs extrapolées à partir des mesures à 14°C ; Courbes inférieures : valeurs mesurées à 132°C).

Parallèlement aux observations micrographiques, nous avons étudié la recristallisation par mesure de la résistivité électrique dans l'hydrogène liquide. Cette détermination permet de suivre l'évolution globale du phénomène et de vérifier, à la fin de chaque recuit isotherme, que l'élément d'addition est effectivement en solution solide dans le réseau à la température considérée.

II - ETUDE MICROGRAPHIQUE DE LA RECRISTALLISATION

Les différents éléments d'addition n'ayant pas des actions identiques sur la recristallisation nous distinguerons les résultats obtenus d'une part avec le cuivre et le magnésium et d'autre part avec l'argent et le vanadium.

a) Additions de cuivre et de magnésium

Croissance des nouveaux cristaux

Dans les alliages très "dilués", la vitesse de croissance des cristaux est peu affectée par la présence des impuretés et conserve sensiblement la même valeur que dans le métal de base ($v = 8.10^{-5} \pm 2.10^{-5}$ cm/s à 14°C). La figure 29 met en évidence la très faible évolution de la vitesse dans des échantillons recuits à 14 et à -38°C. Ces courbes sont limitées car pour des teneurs supérieures à 13.10^{-6} atomes de cuivre et 50.10^{-6} atome de magnésium, la recristallisation ne se produit plus à des températures aussi basses.

Dans les alliages plus concentrés, la croissance des cristaux est fortement ralentie par la présence des atomes étrangers et ne peut être suivie que sur des échantillons recuits à des températures échelonnées entre 100 et 179°C. Les courbes 30 donnent un exemple des variations de la vitesse de croissance à 132°C en fonction de la concentration atomique du cuivre et du magnésium. (Pour les très faibles teneurs, la vitesse est trop rapide pour être mesurée directement à cette température et les valeurs reportées sur les courbes supérieures ont été déterminées à partir des mesures à 14°C). L'effet des impuretés se manifeste par une chute brutale de la vitesse, qui continue ensuite à décroître progressivement, lorsque la teneur en soluté augmente. Elle est respectivement 10^5 et 10^6 fois plus faible dans un métal contenant 100.10^{-6} atomes de cuivre ou de magnésium que dans l'aluminium de "zone fondue". Les additions de magnésium ralentissent davantage la croissance des cristaux, mais la variation de la vitesse (inversement proportionnelle à celle de la concentration dans ce cas) est moins rapide que dans les alliages de cuivre.

L'évolution de la vitesse de croissance, en fonction de l'inverse de la température de recuit, permet de déterminer l'énergie d'activation du phénomène. Les droites obtenues sont groupées en deux faisceaux et l'évaluation de leur pente conduit à deux groupes de valeurs très différentes pour l'énergie d'activation. La figure 31 présente les résultats obtenus avec les additions de cuivre. Pour des teneurs faibles, on obtient une valeur de 13.000 cal/at.g (0,57 eV) identique à celle déterminée dans le métal de base (55). Lorsque la croissance des cristaux est retardée par l'élément étranger, l'énergie d'activation augmente brutalement et devient égale à 33.000 cal/at.g pour les alliages les plus concentrés. Les additions de magnésium supérieures à 21.10^{-6} entraînent également une discontinuité dans les valeurs de l'énergie d'activation, qui atteignent 37.000 cal/at.g (figure 34).

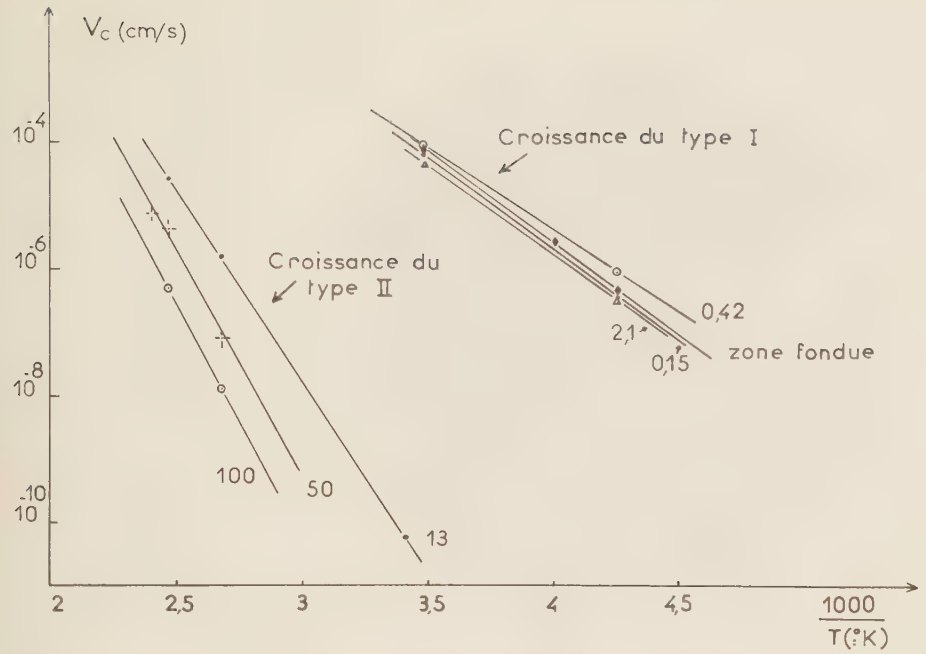


Figure 31 : Variation de la vitesse de croissance des cristaux en fonction de l'inverse de la température de recuit dans les différents alliages de cuivre (les concentrations atomiques sont exprimées en p.p.m).

Existence de deux processus de croissance et d'une zone de transition

Précédemment, nous avons vu que les alliages contenant 13.10^{-6} atomes de cuivre ou 50.10^{-6} atomes de magnésium recristallisent encore à 14°C et que les nouveaux cristaux se développent sensiblement avec la même vitesse que dans l'aluminium purifié par "zone fondue". Cependant la recristallisation n'est pas totale, même après un temps très long de recuit. Ces cristaux, examinés au microscope optique en lumière polarisée, présentent des teintes sensiblement voisines, sur des plages étendues. Cette observation suggère que la croissance s'est effectuée préférentiellement suivant certaines orientations. Si de tels échantillons, partiellement recristallisés, sont portés à une température supérieure, des cristaux présentant un autre type de morphologie prennent naissance dans les portions de métal restées écrouies. Les micrographies 32 et 33, relatives à l'alliage de teneur en magnésium 50.10^{-6}, permettent de suivre l'évolution de la structure. Sur la première figure, les portions de cristaux qui apparaissent en relief se sont formées au cours d'un recuit à 21°C. Après dissolution de la couche d'alumine et recuit de 8 mm à 155,5°C, une nouvelle oxydation anodique fait apparaître un accroissement rapide suivant la même orientation des cristaux déjà présents. Si nous prolongeons la durée du recuit à 155,5°C, ceux-ci ne poursuivent pas leur croissance rapide et, dans les régions restées écrouies (figure 33), apparaissent de nombreux cristaux ne présentant pas d'orientation préférentielle, dont la croissance plus lente a les mêmes caractéristiques que celle observée dans les alliages plus concentrés.

Une première étude aux rayons X sur l'alliage contenant 13.10^{-6} atomes de cuivre (56) a montré que l'orientation des grands cristaux, qui se développent rapidement à basse température, est liée à celle du métal écroui

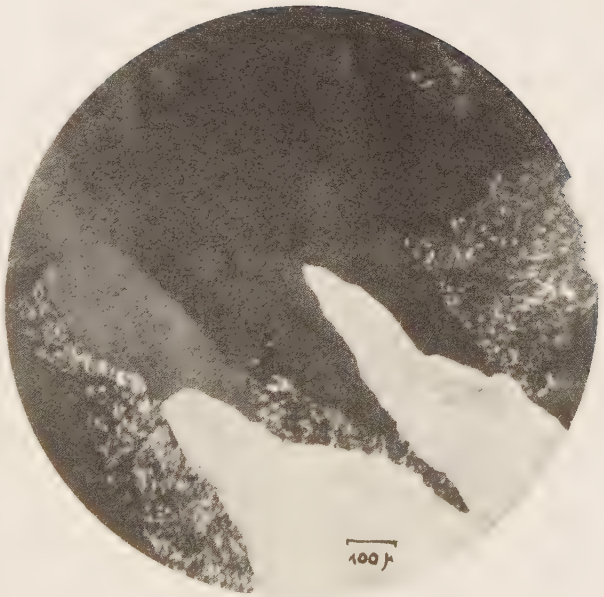


Figure 32 : Aluminium-magnésium (concentration atomique 50.10^{-6}) ayant subi : 1) un recuit de 3.600 heures à la température ambiante ; 2) un recuit de 8 mn à 155,5°C. Les portions de cristaux présentant une surface lisse montrent l'état d'avancement de la recristallisation après le traitement thermique à 21°C.

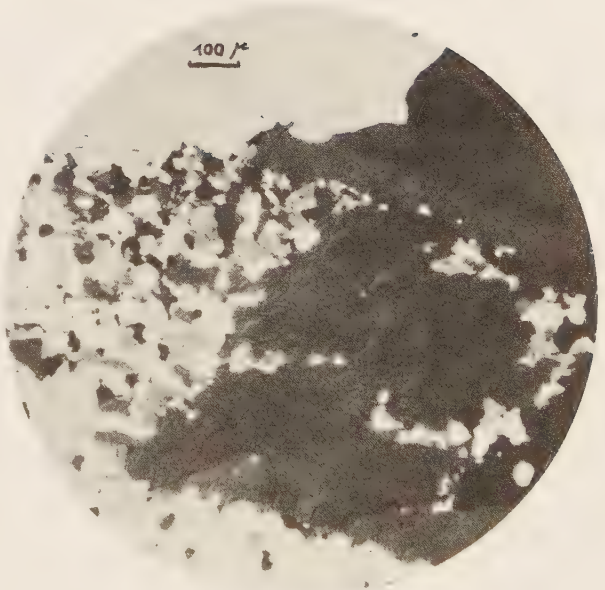


Figure 33 : Aluminium-magnésium (concentration atomique 50.10^{-5}) ayant subi ; 1) un recuit de 3.600 heures à la température ambiante qui favorise le développement des cristaux à croissance rapide. (Les portions de surface lisse mettent en évidence ces cristaux) ; 2) un recuit de 2 heures à 155,5°C, au cours duquel les cristaux à croissance lente ont envahi les intervalles laissés par les cristaux à croissance rapide.

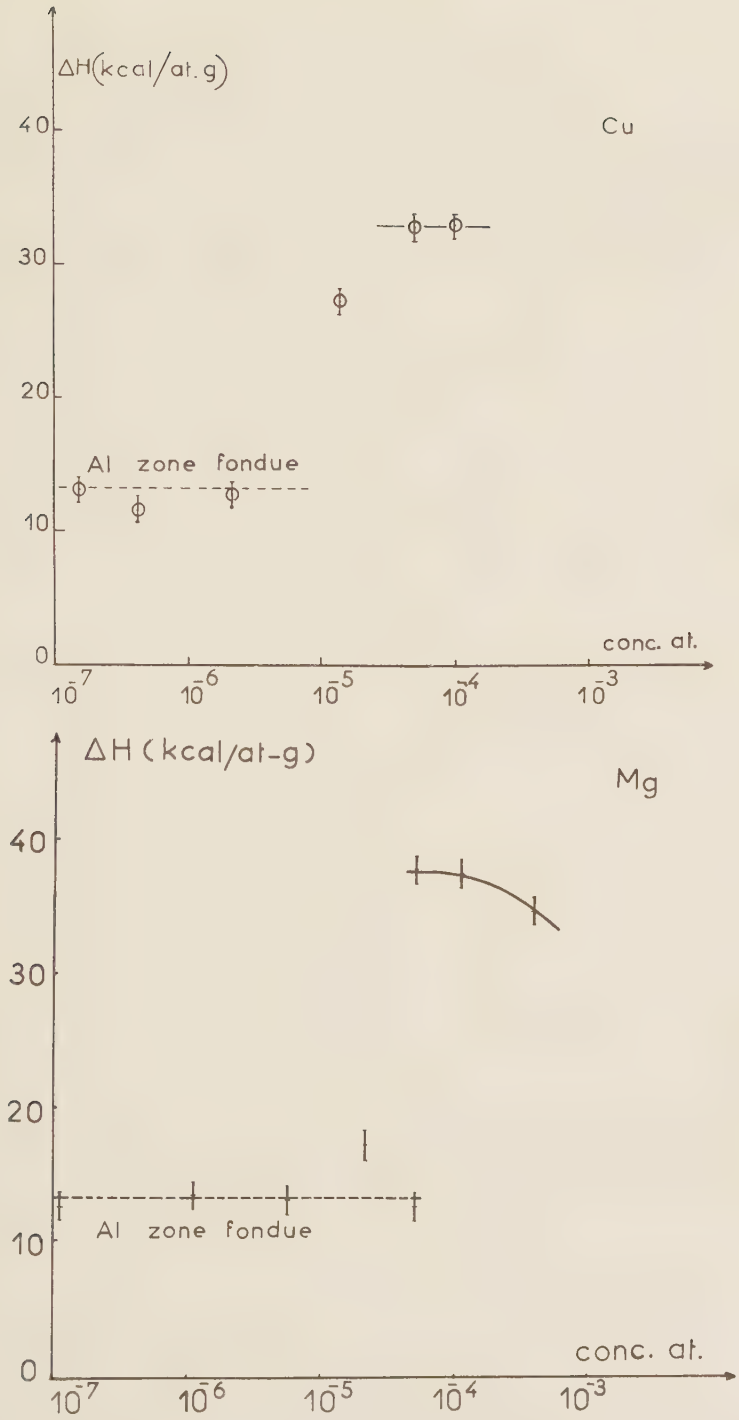


Figure 34 : Variation des valeurs de l'énergie d'activation de croissance des cristaux en fonction de la concentration atomique des éléments d'addition ; 1) alliages de cuivre ; 2) alliages de magnésium.

(avec une dispersion de 10 à 15°) par une relation identique à celle trouvée par Beck (57) : rotation de 40° autour d'un axe <111>.

Suivant la teneur en élément d'addition, on peut distinguer deux domaines de concentration pour lesquels le mécanisme de croissance des cristaux est différent (tableau IX). Le premier correspond à une action pratiquement négligeable des impuretés (croissance du type I), pour des teneurs inférieures à 2.10^{-6} atomes de cuivre ou 21.10^{-6} atomes de magnésium. En effet, au-dessus de ces valeurs, nous avons observé une recristallisation incomplète des alliages à basse température. Pour chacun des éléments ajoutés, nous pouvons ainsi définir une concentration critique Co au-dessous de laquelle aucune influence des additions ne se manifeste. Le deuxième domaine, représenté par les alliages de concentration supérieure ou égale à 50.10^{-6} atomes de cuivre ou 110.10^{-6} atomes de magnésium, est caractérisé par une croissance fortement ralentie des cristaux (croissance du type II) et par une énergie d'activation plus élevée. Entre ces deux régions, se situe une zone de transition, dont nous avons étudié les caractéristiques sur des échantillons d'aluminium contenant 13.10^{-6} atomes de cuivre ou 50.10^{-6} de magnésium. Sur de tels alliages on peut observer, suivant la température de recuit, des cristaux se développant suivant chacun des deux processus de croissance.

TABLEAU IX

Concentration atomique de l'élément d'addition en p.p.m.	Cuivre	Magnésium
2	Croissance du type I (Influence négligeable de l'impureté)	
21	Zone de transition	
50	Croissance du type II	
110		

Domaines de concentration correspondant aux deux types de croissance observés dans les alliages de cuivre et de magnésium.

Etude de la germination

Parallèlement à l'évolution de la vitesse de croissance des cristaux, nous avons suivi celle de la vitesse de germination, en fonction de la teneur en élément étranger. Ces derniers résultats sont en général dispersés. En effet, après laminage de certains échantillons polycristallins, on observe des hétérogénéités de texture du métal écroui, qui entraînent des écarts importants dans la germination suivant les plages examinées.

Au cours de recuits isothermes à 14 et à -38°C (figure 35), les additions de cuivre et de magnésium ne modifient sensiblement pas la germination au-dessous de la concentration critique Co. Par contre, lorsque l'on atteint cette valeur, une diminution du nombre de germes s'amorce, sans qu'il y ait une variation importante de la vitesse de croissance (comparer les figures 29 et 35). Pour des teneurs plus élevées en cuivre (13.10^{-6}) et en magnésium (50.10^{-6}), l'évolution devient plus rapide et se traduit par l'apparition d'un nombre restreint de cristaux, présentant une orientation préférentielle et dont la croissance n'est pas retardée par l'élément d'addition.

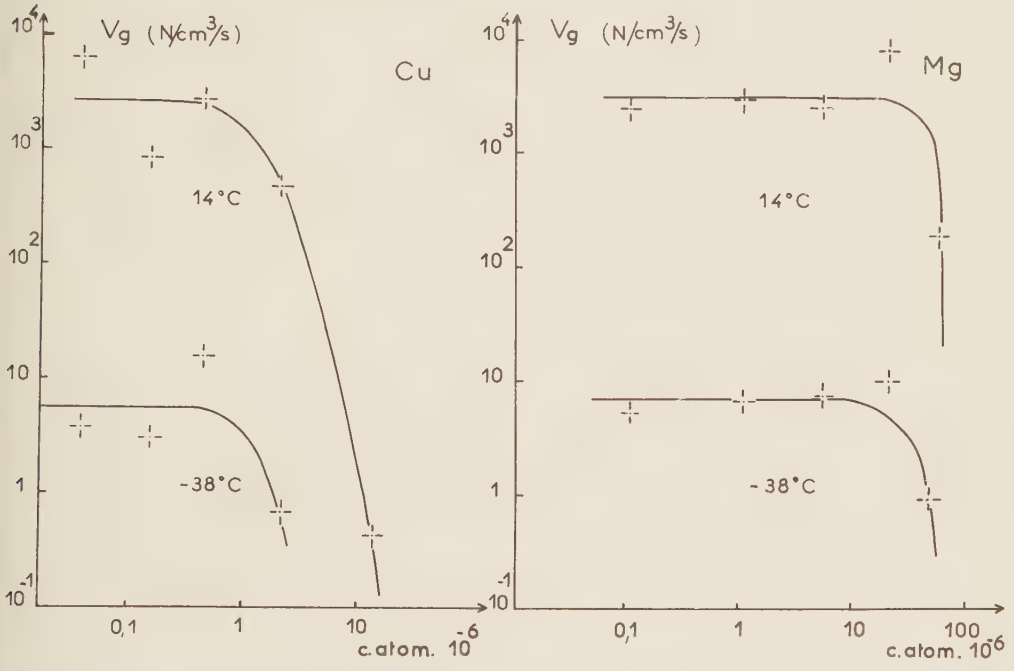


Figure 35 : Variation de la vitesse de germination en fonction de la concentration atomique du cuivre et du magnésium dans l'aluminium.

Dans le domaine des concentrations correspondant à une croissance ralentie des cristaux, nous avons mesuré la vitesse d'apparition des germes à des températures supérieures à 100°C. Les résultats obtenus conduisent aux conclusions suivantes :

- la vitesse est plus faible que celle déterminée pour le métal pur, par extrapolation des mesures à 14°C.

- pour des teneurs croissantes de l'élément étranger, la vitesse diminue légèrement ainsi que le montre le tableau X, relatif aux additions de magnésium.

- l'énergie d'activation que l'on peut déterminer pour la germination des cristaux est comprise entre 22.500 et 32.500 cal/at.g, mais reste supérieure à la valeur obtenue pour les alliages "dilués" (16.000 cal/at.g).

TABLEAU X

Evolution à 132 et à 155,5°C de la vitesse de germination dans les alliages de magnésium de concentration atomique 50,110 et 380.10^{-6}.

Concentration atomique du magnésium en p.p.m.	Vitesse de germination exprimée en nombre de germes par cm^3 apparus en 1 seconde à :	
	132°C	155,5°C
50	220	1.470
110	190	980
380	120	780

b) Additions d'argent

Croissance des cristaux

Les additions d'argent, comme celles de cuivre et de magnésium, modifient la croissance des cristaux au-dessus d'une concentration critique C_0; cependant, des différences apparaissent dans l'évolution du phénomène. Les courbes 36 révèlent que cette valeur C_0 varie avec la température de recuit : pour des teneurs inférieures à 59.10^{-6}, la vitesse de croissance est de même ordre de grandeur que celle mesurée dans l'aluminium de "zone fondue", mais à -38°C, la concentration critique se trouve abaissée à 15.10^{-6}. D'autre part, au-dessus de ces valeurs C_0, la vitesse de croissance diminue progressivement sans discontinuité, lorsque la teneur en argent augmente.

L'énergie d'activation pour la croissance des cristaux a été déterminée à partir des vitesses mesurées à plusieurs températures entre -38 et 45°C. Dans l'alliage de concentration 15.10^{-6}, l'énergie est la même que celle évaluée dans l'aluminium de "zone fondue" puis elle croît jusque 24.500 cal/at.g avec la teneur en élément d'addition (figure 37).

Etude de la germination

L'élément étranger modifie sensiblement dans les mêmes conditions la germination et la croissance des cristaux. En particulier, la vitesse d'apparition des germes est ralentie au-dessus des mêmes concentrations critiques (figure 38), et nous n'avons pas observé de zone de transition caractérisée par une diminution du nombre de germes, sans que la croissance des cristaux soit affectée. Les valeurs de l'énergie d'activation, évaluées dans les différents alliages, sont rassemblées dans le tableau XI et augmentent légèrement pour des teneurs supérieures à 15.10^{-6}.

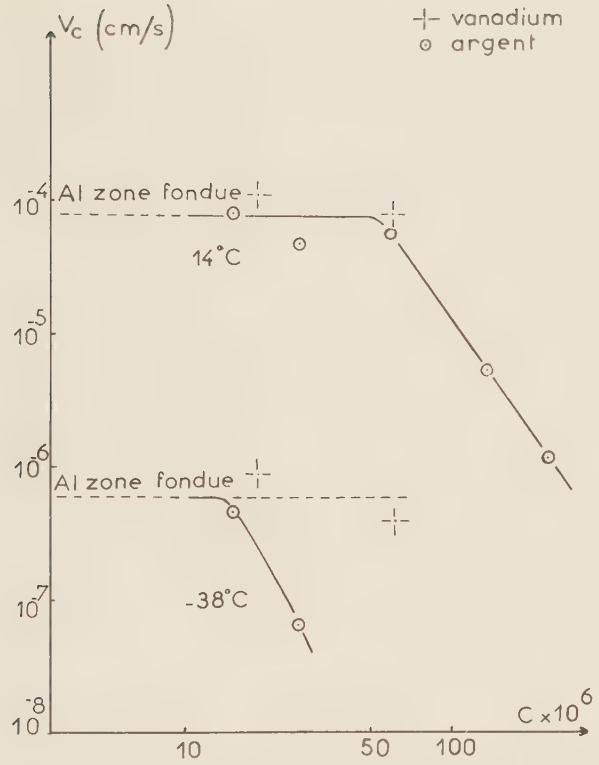


Figure 36 : Evolution de la vitesse de croissance des cristaux en fonction de la concentration atomique de l'argent et du vanadium dans l'aluminium.

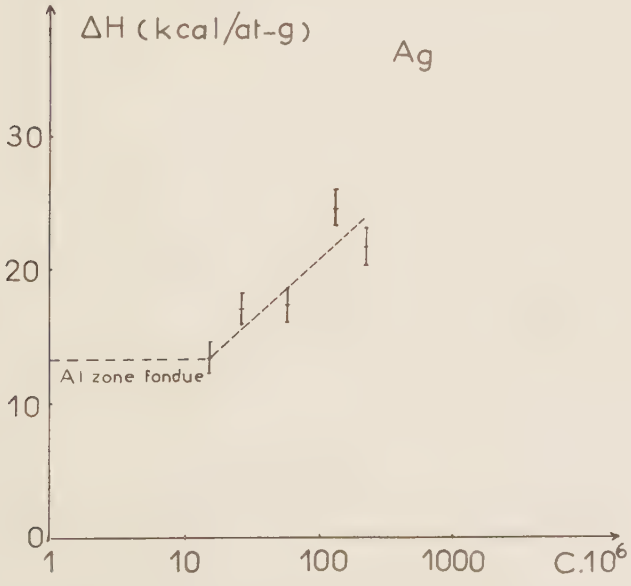


Figure 37 : Variation des valeurs de l'énergie d'activation de croissance des cristaux avec la concentration atomique de l'argent dans l'aluminium.

TABLEAU XI

Concentration atomique de l'argent en parties par million	Energie d'activation (cal/at.g)
< 0,25 (aluminium purifié par fusion de zone)	16.000 ± 1.000
15	16.550 ± 1.200
26,5	21.000 ± 1.500
59	23.700 ± 1.500
135	27.300 ± 1.600
230	24.000 ± 1.500

Energies d'activation pour la vitesse de germination dans les alliages d'argent.

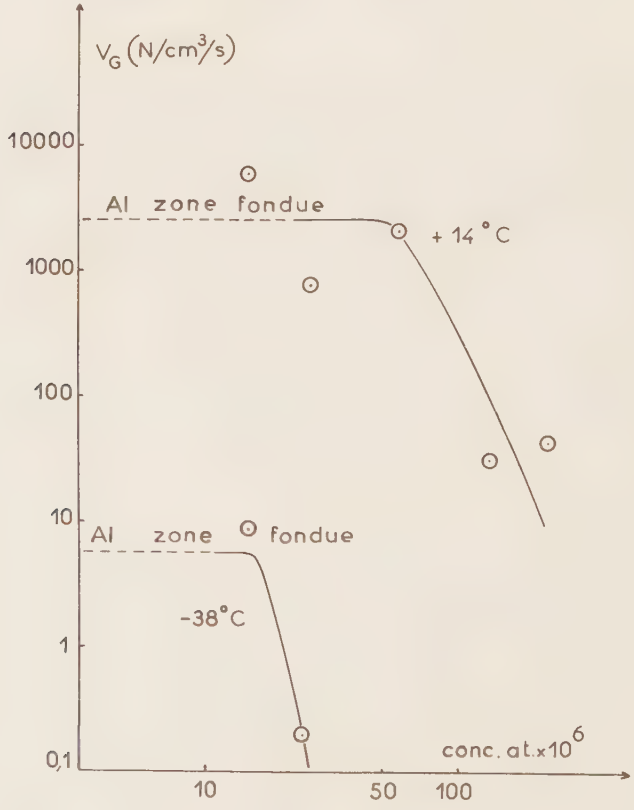


Figure 38 : Evolution de la vitesse de germination en fonction de la concentration atomique de l'argent dans l'aluminium.

c) Additions de vanadium

L'étude des additions de vanadium était intéressante puisque Blade et ses collaborateurs (58) ont noté que les éléments de transition, à faible solubilité dans l'aluminium, sont ceux qui retardent le plus fortement la recristallisation. Nous n'avons pas étudié l'alliage contenant 116.10^{-6} atomes de vanadium, car il n'est pas certain que la quantité de vanadium dosée soit complètement en solution solide à la température des recuits (Cf: paragraphe I-3).

Contrairement aux observations effectuées avec d'autres éléments de transition, la recristallisation parait peu influencée par la présence du vanadium dans le domaine des concentrations envisagées. Les courbes 36 ne révèlent aucune baisse importante de la vitesse de croissance dans les deux alliages étudiés et, parallèlement, l'énergie d'activation pour la croissance des cristaux est du même ordre de grandeur que celle déterminée dans l'aluminium pur (13.100 cal/at.g). La concentration critique C_0, au-dessous de laquelle la croissance des cristaux n'est pas modifiée, serait donc supérieure à celle de l'alliage le plus concentré étudié, soit 61.10^{-6} atomes de vanadium.

En ce qui concerne la germination, les résultats obtenus pour la vitesse d'apparition des cristaux à 14 et à -38°C sont rassemblés ci-dessous :

Concentration atomique en parties par million		< 0,3 (aluminium de "zone fondue")	18,5	61
Vitesse de germination en nombre de cristaux/cm^3/s	14°C	2.500	19.150	2.000
	-38°C	5	109	14
Energie d'activation pour la germination en cal/at.g		16.000	13.260	12.800

Les valeurs de l'énergie d'activation pour la vitesse de germination sont plus faibles dans les alliages (13.000 cal/at.g) que dans le métal purifié par fusion de zone (16.000 cal/at.g). L'aluminium contenant $18,5.10^{-6}$ atomes de vanadium présente une germination anormalement élevée par rapport au métal pur. Il est difficile d'attribuer cette anomalie à une action directe du vanadium sur la recristallisation, car la grosseur moyenne des grains dans l'échantillon avant laminage était plus faible que dans les autres essais.

En résumé, nos résultats expérimentaux conduisent à distinguer deux processus d'évolution de la recristallisation d'un métal pur contenant un seul élément d'addition. Pour des teneurs inférieures à une concentration critique C_0, on observe peu de modifications du phénomène de recristallisation à une température donnée. La valeur de ce seuil dépend de la nature du soluté et peut être de l'ordre de la partie par million (cas du cuivre) ou de quelques dizaines de parties par million (cas du magnésium et de l'argent). Lorsque la concentration atteint la valeur C_0, il se produit :

1/ soit une diminution progressive et simultanée des vitesses d'apparition et de croissance des cristaux à basse température. Au fur et à mesure que la concentration augmente, la température de recristallisation s'élève et on observe une augmentation continue des valeurs apparentes de l'énergie d'activation pour la germination et la croissance des cristaux. Ces résultats correspondent à nos observations sur les additions d'argent et aux études effectuées par Montariol (19) sur les alliages contenant du fer.

2/ soit une discontinuité entre les domaines de concentration où les additions exercent ou non une action (cas du cuivre et du magnésium). Cette influence commence à se manifester par une diminution de la vitesse de germination sans que la vitesse de croissance des cristaux soit modifiée. Ensuite, pour des teneurs supérieures, la recristallisation ne peut plus être observée à basse température, ce qui correspond à un ralentissement brutal de la croissance des cristaux et à une élévation importante de l'énergie d'activation.

III - COMPARAISON DES RESULTATS EXPERIMENTAUX AVEC LES THEORIES SUR LA MIGRATION D'UN JOINT DE GRAIN

Nous avons essayé de comparer nos résultats expérimentaux avec les données théoriques sur la migration d'un interface de recristallisation en présence d'atomes d'impuretés.

a) Théorie de Lücke et Detert

Une première théorie simplifiée a été proposée par Lücke et Detert (11). Ces auteurs admettent que les atomes étrangers ayant tendance à se concentrer aux joints de grains, la migration de ces derniers est freinée par les impuretés qui doivent diffuser en même temps. La vitesse de migration d'un interface de recristallisation est déterminée par deux équations différentes, suivant qu'il est ou non retardé par la présence des atomes étrangers.

1/ Dans un métal pur, en adoptant le modèle proposé par Burke et Turnbull (59), cette vitesse V est définie par la relation :

$$V = \frac{e\,\nu\lambda}{kT} \cdot \Delta F \cdot \exp \frac{\Delta S_A}{k} \cdot \exp - \frac{Q_A}{kT} \qquad (1\text{-IV})$$

Par ailleurs, si l'on considère que la diffusion au joint de grain est le mécanisme qui contrôle la vitesse de déplacement du joint (60).

$$V = \frac{D_{oJ}}{kT} \cdot \frac{\Delta F}{\lambda} \exp - (Q_J/kT) \qquad (2\text{-IV})$$

e : base des logarithmes népériens

k : constante de Boltzmann

ΔS_A et Q_A : entropie et énergie d'activation pour le processus de migration du joint de grain

Q_J : énergie d'autodiffision au joint de grain

ΔF : différence d'énergie libre par atome, de part et d'autre du joint

λ : largeur du joint de grain

D_{0J} : facteur préexponentiel du coefficient de diffusion au joint de grain .

L'identification des équations (1-IV) et (2-IV) devrait conduire à une valeur de l'énergie d'activation Q_A voisine de l'énergie d'autodiffusion au joint de grain Q_J. Cette énergie Q_J n'a pas été mesurée expérimentalement dans l'aluminium, mais peut être déduite de l'énergie d'autodiffusion en volume de ce métal ($Q_{autodif}$ = 33.000 cal/at.g), en admettant que le rapport de ces deux grandeurs est le même que celui déterminé dans l'argent (61) soit :

$$Q_J = 0,45\ Q_{autodif} \simeq 15.000 \text{ cal/at.g}$$

Dans nos expériences de recristallisation, les mesures de vitesse de croissance des germes dans le métal pur conduisent à une énergie d'activation légèrement plus faible et égale à 13.100 cal/at.g.

2/En présence d'impuretés la vitesse de migration est déterminée par la vitesse à laquelle les impuretés diffusent derrière le joint :

$$V = \frac{D_{0v}}{kT} \cdot \frac{\Delta F}{\lambda} \cdot \frac{1}{C} \cdot \exp -\left(\frac{Q_v + E}{kT}\right) \qquad (3\text{-IV})$$

C : concentration moyenne de soluté dans le métal

D_{0v} : facteur préexponentiel du coefficient de diffusion en volume de l'impureté dans le métal

E : énergie d'interaction entre un atome de soluté et le joint

Q_v : énergie de diffusion en volume de l'impureté dans le métal.

La variation avec la température T de la vitesse V ainsi définie est représentée, dans une échelle logarithmique, par des courbes que l'on peut assimiler à des droites parallèles, pour des concentrations croissantes depuis C_1 jusque C_4 (figure 39).

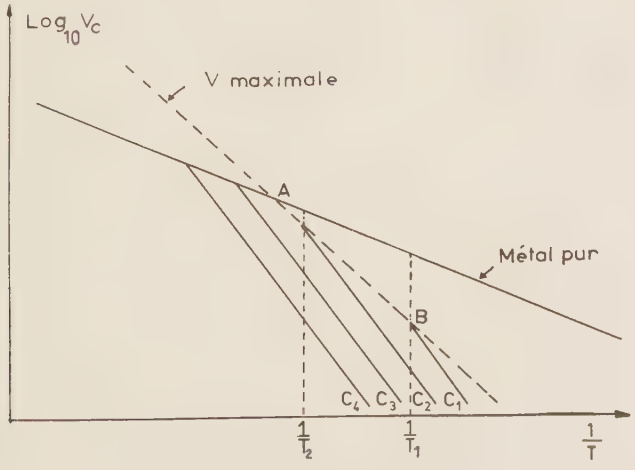


Figure 39 : Modèle proposé pour la variation de la vitesse de migration d'un joint de grain freiné par les impuretés, d'après la théorie de Lücke et Detert (11).

Pour une concentration C_1 donnée, la vitesse du joint augmente avec la température jusqu'à ce qu'elle atteigne une valeur limite : V_{max} (point B) ; le joint se libère alors brusquement de son atmosphère d'impuretés et la vitesse devient égale à celle mesurée dans un métal pur. Cette vitesse maximale est définie par la température à laquelle la force motrice devient supérieure à la force de freinage exercée par les impuretés :

$$V_{max} = 2 \frac{D_{0v}}{kT} \cdot \frac{E}{\lambda} \cdot \exp - \frac{Q_v}{kT} \qquad (4\text{-IV})$$

Par ailleurs, en se plaçant à une température T_1 on peut définir une concentration C_1 au-dessous de laquelle le joint n'est pas affecté par l'impureté et se déplace avec la même vitesse que dans le métal pur.

Cette théorie suppose que c'est la diffusion en volume de l'impureté qui contrôle le déplacement du joint. Vandermeer et Gordon (60) dans une récente étude proposent les mêmes équations que Lücke mais estiment que l'énergie de diffusion en volume Q_v doit être remplacée par une valeur légèrement plus faible Q_i, car l'impureté ne diffuse pas dans un réseau parfait mais dans une zone perturbée au voisinage du joint de grain.

Pratiquement, il n'est possible de mesurer les vitesses de croissance des cristaux que dans un intervalle restreint, compris entre 10^{-10} et 10^{-4} cm/s. La position, par rapport à ce domaine, du point A (défini par l'intersection des 2 courbes représentant la variation, avec la température, de la vitesse maximale du joint freinée par les impuretés et de la vitesse de migration dans le métal pur) permet de distinguer plusieurs schémas pour interpréter l'influence d'un élément (62).

Si A est au-dessus du domaine de mesure de la vitesse de croissance (figure 40).

A une température T_1 suffisamment basse (-38°C dans nos essais), pour toute concentration inférieure à C_1, la vitesse de croissance et l'énergie d'activation sont les mêmes que celles mesurées dans l'aluminium pur.

Pour des concentrations plus élevées, la vitesse de croissance devient trop faible pour être mesurée. En élevant la température, on peut observer la recristallisation mais avec une énergie d'activation plus élevée. Celle-ci est égale à $Q_v + E$ lorsque la concentration est supérieure à C_4, mais pourrait atteindre les valeurs apparentes plus élevées lorsque la teneur en impuretés est comprise entre C_2 et C_4. Cette discontinuité dans les valeurs de la vitesse de croissance et de l'énergie coïncide qualitativement avec nos observations sur les alliages contenant du cuivre et du magnésium. Dans la zone de transition comprise entre le domaine des "faibles" et celui des "fortes" concentrations, nous n'avons pas observé d'augmentation apparente de l'énergie d'activation, mais nos essais mettent en évidence sur un même échantillon les deux processus de croissance. Dans ce cas, les cristaux ayant évolué avec la même vitesse que dans le métal pur présentent une orientation préférentielle par rapport à la matrice de métal écroui. La théorie de Lücke ne permet pas d'expliquer ce résultat que l'on peut rapprocher de ceux de Aust et Rutter (63) sur la migration d'un joint. Ces auteurs ont montré que dans le plomb très pur les additions d'étain comprises entre 5 et 20 parties par million retardent la vitesse de déplacement du joint, sauf s'il existe certaines relations d'orientation entre le cristal en croissance et celui aux dépens duquel cette croissance s'effectue.

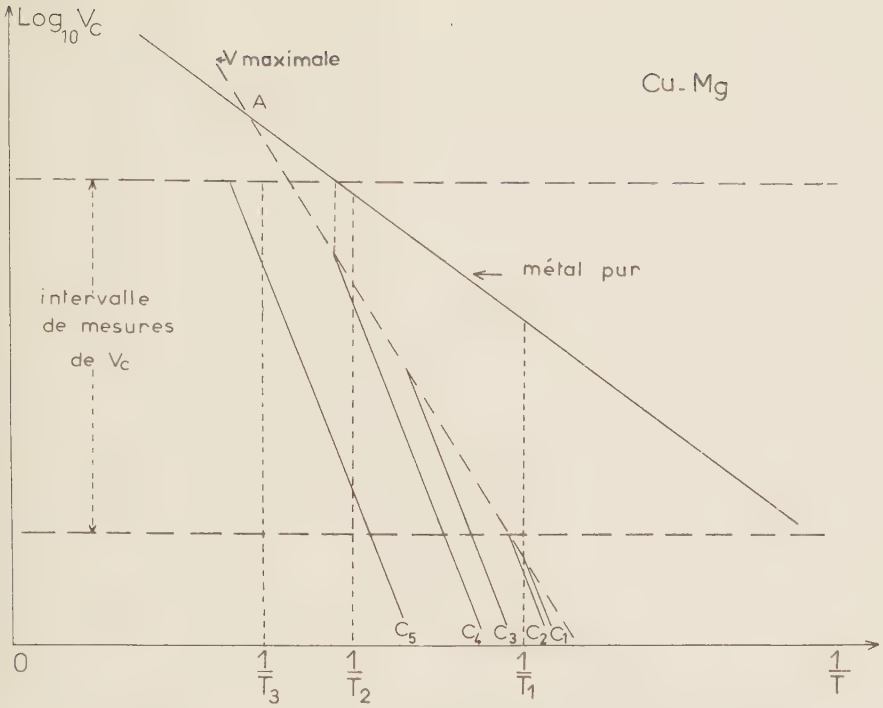


Figure 40 : Variation théorique de la vitesse de croissance des cristaux avec la température d'après Lücke (11). Cas d'une transition discontinue entre le domaine des "faibles" et celui des "fortes" teneurs.

Si A est au-dessous du domaine de mesure (figure 41).

A une température T_1, la vitesse de croissance des cristaux n'est pas modifiée par une concentration en impuretés inférieure à C_1. Au-dessus de cette teneur, la vitesse diminue de façon continue et l'énergie d'activation devrait augmenter progressivement depuis la valeur Q_A jusque $Q_v + E$. En effet, les courbes telles que C_2, formées de deux segments de droite, pourront être assimilées à une droite de pente intermédiaire. Ce modèle coïncide assez bien avec nos observations sur les alliages d'argent.

Comparaison quantitative des résultats

Dans le domaine des "fortes concentrations", le tableau XII par comparaison des valeurs de l'énergie d'activation mesurées et calculées ($Q = Q_v + E$) permet de voir que l'accord est satisfaisant pour les additions de cuivre. La comparaison n'est pas très significative dans le cas du magnésium dont les données sur la diffusion dans l'aluminium sont très dispersées suivant les auteurs. En ce qui concerne les alliages d'argent, il est possible que dans le domaine des concentrations étudiées, nous n'ayions pas atteint des teneurs suffisantes pour observer une énergie égale à $Q_v + E$.

D'après l'équation (3-IV) la vitesse du joint retardé par les impuretés devrait être proportionnelle à $1/C$. Cette relation est vérifiée seulement pour les additions de magnésium (figure 30), mais ne l'est plus pour celles de cuivre. Cette différence peut s'expliquer par l'existence d'un phénomène de restauration qui, dans les alliages de cuivre, se superposerait à la recristallisation et modifierait donc la force motrice.

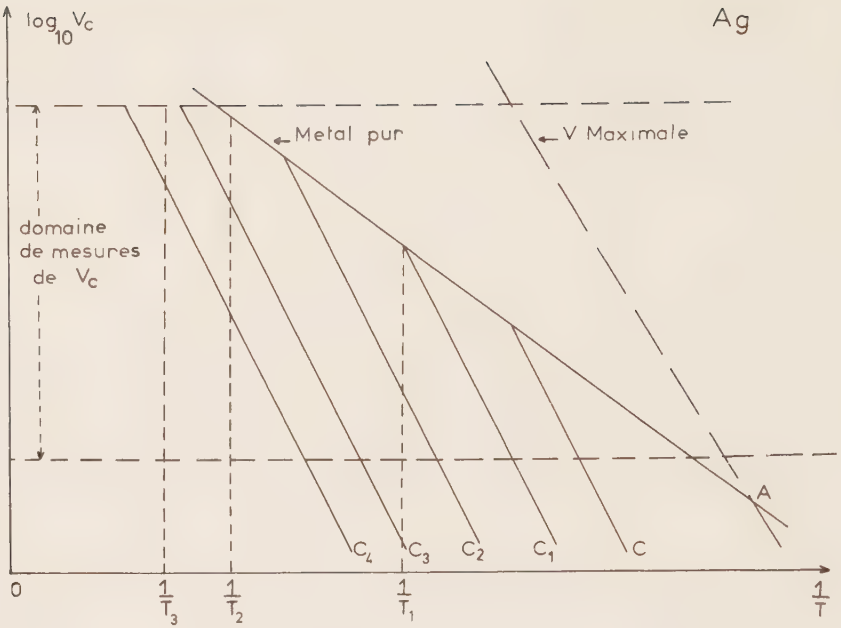


Figure 41 : Variation théorique de la vitesse de croissance des cristaux avec la température d'après Lücke (11). Cas d'une transition continue entre le domaine des "faibles" et celui des "fortes" teneurs.

TABLEAU XII

Comparaison des valeurs calculées et mesurées pour l'énergie d'activation de la croissance des cristaux

		Cuivre	Magnésium	Argent
Energie de diffusion de l'élément étranger dans l'aluminium (Q_v en cal/at.g)		31.120 (64)	26.800 (65) à 38.000 (66)	28.500 (67)
Energie d'interaction de l'élément étranger avec le joint de grain (E en cal/at.g)		2.280 (61)	1.200 (61)	0,6*
Energie d'activation pour la croissance des cristaux en cal/at.g	calculée (Q_v + E)	33.400	28.000 à 39.200	28.500
	mesurée	33.000	37.000	> 25.000

* Valeur calculée d'après la méthode de Mc Lean (61).

La concentration critique au-dessous de laquelle les impuretés n'ont pas d'influence est donnée par une relation de la forme : $C_0 = \frac{B}{E} \cdot \exp - \frac{E}{kT}$ dans le cas de la transition discontinue. Si l'on adopte les valeurs du tableau XII pour l'énergie d'interaction soluté-solvant, la théorie prévoit à 14°C une concentration critique 12 fois plus forte pour le magnésium que pour le cuivre, ce qui est peu différent du rapport 10 observé.

D'après l'équation (4-IV) proposée pour la variation de la vitesse maximale du joint en fonction de la température, nous avons essayé de déterminer par le calcul la position de cette droite par rapport aux courbes expérimentales de vitesse de croissance dans le métal pur et dans les alliages de cuivre. On voit sur la figure 42 que les courbes, relatives à la croissance ralentie par les impuretés, se placent au-dessus de la droite "V maximale", dans une zone où elles ne devraient pas exister. Le désaccord est encore plus grand pour les additions d'argent, puisque le point A, dont la position a été déterminée par le calcul, se place au-dessus de l'intervalle de mesure de la vitesse de croissance des cristaux, comme dans le cas d'une transition discontinue.

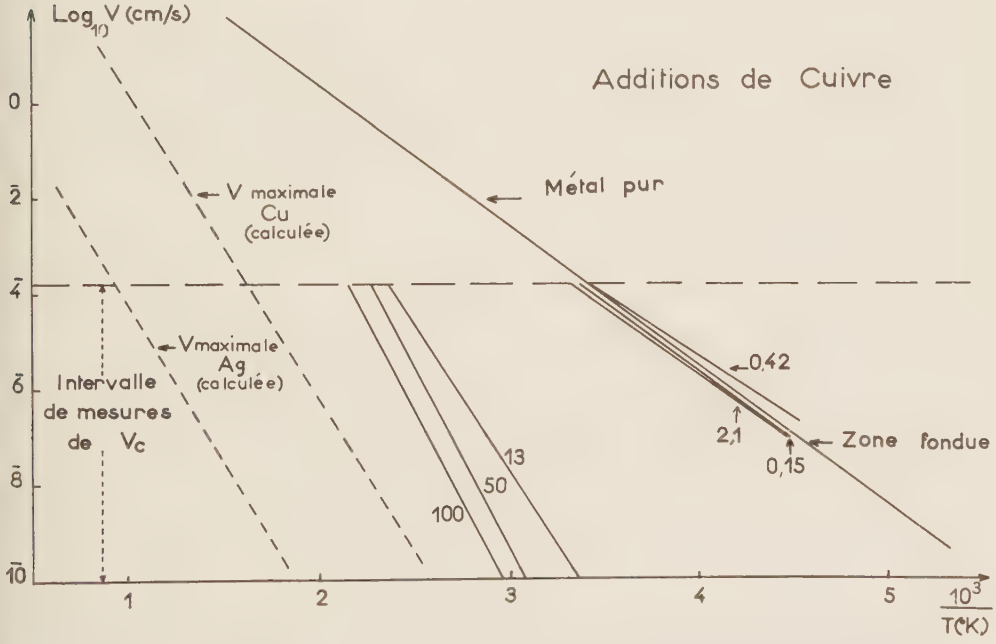


Figure 42 : Comparaison quantitative des résultats expérimentaux avec les données théoriques de Lücke (11), pour les additions de cuivre.

En conclusion, la théorie de Lücke peut qualitativement expliquer le comportement des alliages d'argent, de cuivre et de magnésium, mais la comparaison quantitative des résultats expérimentaux et théoriques est loin d'être satisfaisante. Par ailleurs, pour les deux derniers alliages cités il n'est pas possible d'interpréter les phénomènes d'orientation préférentielle observés dans la zone de transition.

b) Théorie de Cahn

Plus récemment, Lucke (12) et Cahn (13) ont indépendamment proposé une expression plus rigoureuse de la vitesse de migration d'un joint de grain retardé par les impuretés, en considérant que le coefficient de diffusion D du soluté et que l'énergie d'interaction E entre ces atomes et le joint ne sont pas constants, mais varient en fonction de la distance x au joint de grain, au voisinage de celui-ci. Une valeur approchée de la vitesse V peut être tirée de la relation:

$$P \simeq \frac{V}{M} + \frac{\alpha C V}{1 + \beta^2 V^2} \qquad (5\text{-IV})$$

P : force motrice par unité de surface du joint de grain

M : mobilité intrinsèque du joint de grain

α et β sont des paramètres qui dépendent à la fois du coefficient de diffusion D(x) et de l'énergie d'interaction avec le joint de grain E(x)

C : concentration moyenne du soluté dans le métal

L'équation (5-IV) ne comporte des solutions simples, susceptibles d'être comparées aux résultats expérimentaux, que dans les cas limites correspondant aux "faibles" et aux "fortes" vitesses de migration. Entre ces deux domaines, la théorie prévoit une zone de transition continue ou discontinue, suivant les valeurs respectives de la force motrice et de la concentration C de l'impureté.

Cas des faibles vitesses: ($V < 1/\beta$)

$$V \simeq \frac{P}{\frac{1}{M} + \alpha C} \qquad (6\text{-IV})$$

Les résultats obtenus dans le domaine des "fortes" concentrations, sur la variation de la vitesse de croissance des cristaux en fonction de la teneur en soluté, devraient vérifiér cette relation à une température donnée, pourvu que la force motrice soit constante. La courbe représentative de la fonction $\frac{1}{V} = f(C)$ est une droite, seulement dans le cas des additions de magnésium. La figure 43 présente les résultats obtenus à 132°C. D'après la relation (6-IV), la pente de cette droite doit être égale à $\frac{\alpha}{P}$. En admettant que l'énergie d'interaction E varie avec la distance au centre du joint de grain suivant une fonction représentée sur la figure 44, on peut déduire de la pente précédemment mesurée une valeur moyenne du coefficient de diffusion D, supposé constant. On a effectivement :

$$\left(\frac{\alpha}{P}\right) = \frac{4 N_v (kT)^2 \delta}{E_0 . D . P .} \left[\mathrm{sh}\left(\frac{E_0}{kT}\right) - \frac{E_0}{kT} \right]$$

E_0 : valeur maximale de l'énergie d'interaction a été prise égale à 1.200 cal/at.g (61)

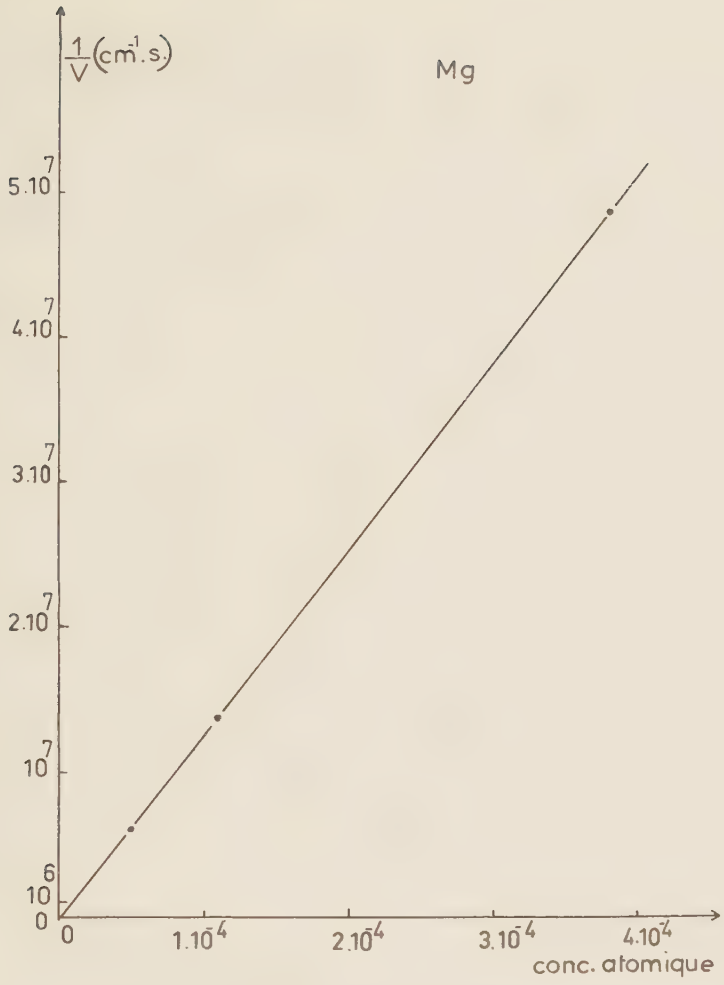


Figure 43 : Variation de l'inverse de la vitesse de croissance des cristaux en fonction de la concentration atomique du magnésium dans l'aluminium ("alliages concentrés").

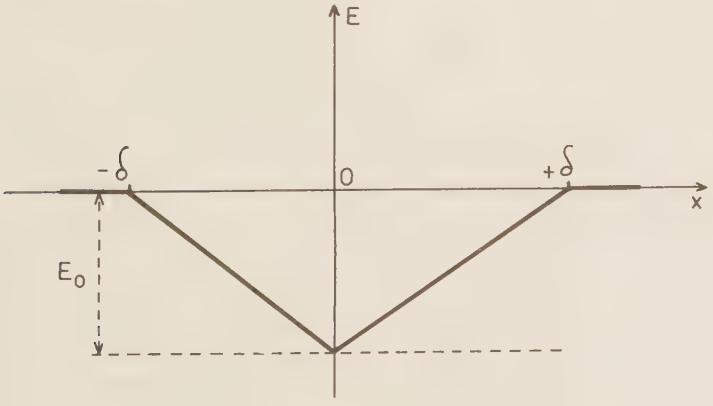


Figure 44 : Profil de variation de l'énergie d'interaction entre les atomes d'impuretés et le joint de grain d'après Cahn (13) et Lücke (12).

N_v : nombre d'atomes du métal de base par unité de volume

δ : demi largeur du joint de recristallisation a été prise égale à la distance interatomique : $2,86.10^{-8}$cm

P : force motrice par unité de surface du joint de recristallisation a été estimée égale à l'énergie libérée par unité de volume au cours de la recristallisation d'un aluminium très pur, laminé de 96 % dans l'azote liquide, soit $4,51.10^{-7}$ ergs/cm^3 (68).

Les valeurs de D ainsi obtenues à 132° et à 155,5°C sont rassemblées ci-dessous, et bien que plus faibles, sont d'un ordre de grandeur en accord avec celles déduites des résultats expérimentaux sur la diffusion en volume du magnésium dans l'aluminium.

Température	Beerwald (69)	Mehl (70)	Bückle (65)	Nos valeurs
132°C	$1,86.10^{-16}$	$5,76.10^{-16}$	$6,92.10^{-17}$	$2,74.10^{-17}$
155,5°C	1.10^{-15}	$2,88.10^{-15}$	$5,25.10^{-16}$	$2,75.10^{-16}$

Pour les additions de cuivre, la courbe $\frac{1}{V} = f(C)$ n'est pas une droite. Cette différence pourrait être due au fait que la force motrice n'est pas la même dans les différents alliages de cuivre, car l'état d'avancement de la restauration au début de la recristallisation (mis en évidence par les mesures de résistivité électrique) semble varier avec la concentration.

En ce qui concerne les alliages contenant de l'argent, les résultats expérimentaux paraissent plutôt indiquer que les plus fortes teneurs étudiées se situent encore dans la zone de transition.

Cas des vitesses élevées ($V >> 1/\beta$)

L'équation (5-IV) devient :

$$P \simeq \frac{V}{M} + \frac{\alpha C}{\beta^2 V} \qquad (7\text{-IV})$$

Ces conditions devraient correspondre au domaine des "faibles teneurs". Cependant, la faible variation de V dans ce domaine ne nous a pas permis d'effectuer une vérification valable de cette relation par suite de l'imprécision des mesures de vitesse de croissance des cristaux.

En résumé, les récentes interprétations théoriques de Lücke et de Cahn permettent en principe de prévoir le comportement et les valeurs de la vitesse de migration d'un interface de recristallisation, connaissant la force motrice et la concentration moyenne de l'impureté dans le métal. Pour des teneurs faibles, la vitesse est élevée et varie peu. Au fur et à mesure que la pureté du métal diminue, on peut observer, suivant les valeurs de la force motrice et la nature de l'élément d'addition, une transition continue ou discontinue dans l'évolution de la vitesse de déplacement de l'interface de recristallisation. Lorsque la quantité d'impuretés est suffisante pour diminuer fortement la vitesse, l'inverse de celle-ci devient une fonction linéaire de la concentration. Quantitativement, il n'est possible de comparer les résultats expérimentaux

que dans certains cas simples, notamment lorsque les vitesses sont faibles. Nous avons ainsi pu évaluer, pour les additions de magnésium, le coefficient moyen de diffusion de cet élément dans l'aluminium près de l'interface de recristallisation.

CONCLUSIONS

L'ensemble de notre travail a porté sur l'élimination des défauts réticulaires crées dans l'aluminium par déformation plastique ou par irradiation à très basse température. L'utilisation d'un métal purifié par fusion de zone, dont la teneur globale en impuretés résiduelles est de quelques parties par million, a permis d'entreprendre des études de deux types. D'une part, nous avons pu approfondir le mécanisme d'annihilation des imperfections dans le métal pur, en évitant les perturbations que pouvaient apporter la présence d'impuretés. D autre part, nous avons précisé l'influence des atomes étrangers, en préparant des alliages à base d'aluminium de haute pureté, contenant des quantités bien définies d'un seul élément d'addition.

Les mesures de résistivité électrique à la température de l'hydrogène liquide ont été notre principal moyen d'étude de la migration des défauts ponctuels. Dans le cas du métal déformé plastiquement, nous avons plus particulièrement utilisé les méthodes de micrographie optique pour suivre le phénomène de recristallisation au cours duquel s'éliminent les dislocations.

A - Les essais de laminage dans l'azote ou dans l'hydrogène liquide, à un taux de déformation de 97 %, introduisent dans l'aluminium de haute pureté des défauts ponctuels et des dislocations, dont la densité est multipliée par un facteur voisin de 2, lorsque la température de déformation s'abaisse de 77 à 20,3°K. Par recuit à des températures croissantes, la résistivité électrique se restaure en quatre étapes successives d'importance relative très différente. Les trois premières correspondent à l'annihilation de défauts ponctuels et la dernière est due à la recristallisation du métal qui, dans nos conditions d'écrouissage, se produit au-dessous de la température ambiante. Nous avons caractérisé chaque stade par la température à laquelle la vitesse de restauration de la résistivité au cours des recuits isochrones successifs est maximale et par l'énergie d'activation moyenne que l'on peut associer au processus. Lorsque cela a été possible, nous avons essayé de déterminer la cinétique de guérison des défauts (tableau XIII).

Les imperfections qui migrent au cours des deux premièrs stades (20-90°K et 90-150°K) n'ont pu être identifiées avec certitude. L'absence d'une cinétique simple de restauration et une énergie d'activation apparemment non constante impliquent que plusieurs processus d'élimination des défauts agissent simultanément. Cependant, les très faibles valeurs obtenues pour l'énergie, entre 60 et 90°K, permettent de penser que des interstitiels, crées au cours de la déformation plastique, seraient susceptibles de migrer dans ce domaine de températures.

TABLEAU XIII

Différents stades d'élimination des défauts observés dans l'aluminium après déformation ou irradiation à basse température.

Mode de production des défauts	Laminage dans N_2 liquide	Laminage dans H_2 liquide	Irradiation dans les neutrons rapides à 77°K
Stades de restauration observés par mesure de la résistivité électrique		1 : 80°K E = 0,22 ± 0,02 eV (cinétique complexe)	1 : 100°K (cinétique complexe)
	125°K	2 : 125°K E = 0,32 ± 0,07 eV (cinétique complexe)	
	195°K E = 0,58 ± 0,02 eV $\Delta\rho = \Delta\rho_0 \exp - At^{0,5}$	3 : 190°K E = 0,56 ± 0,06 eV $\Delta\rho = \Delta\rho_0 \exp - At^{0,5}$	2 200-223°K E = 0,56 ± 0,06 eV cinétique du 2ème ordre pour $\Delta\rho / \Delta\rho_0 < 0,5$ (10^{17} n/cm^2)
	251°K E = 0,57 ± 0,02 eV	4 : 230°K E = 0,56 ± 0,02 eV	

Le troisième stade représente la plus grande fraction de l'excès total de résistivité éliminé. Nous l'avons attribué à la migration de défauts lacunaires vers les dislocations introduites par écrouissage, car la cinétique de restauration et l'énergie d'activation moyenne sont les mêmes que celles obtenues, à la température ambiante, sur des échantillons trempés puis déformés plastiquement de quelques pour cent. Nos résultats ne nous permettent pas de préciser si ces imperfections sont des monolacunes, des bilacunes ou des associations plus complexes de ces défauts.

Le quatrième stade correspond à la recristallisation du métal. Sa position est assez sensible à la température de déformation. En abaissant celle-ci, l'énergie d'activation du processus (0,57 eV) est peu modifiée, mais on augmente la concentration des dislocations dans l'aluminium et par suite, la force motrice de la recristallisation. Ce dernier phénomène se produit alors plus tôt, dans un intervalle de température plus étroit.

Nous avons effectué un calcul approché de la densité des dislocations présentes dans le métal laminé à 77 et à 20,3°K, après élimination des défauts lacunaires, en admettant que ceux-ci migrent vers les dislocations. D'après cette hypothèse, une valeur moyenne de $8.10^{-20} \Omega.cm^3$ peut être proposée pour l'influence d'une dislocation par cm^2 sur la résistivité électrique de l'aluminium.

Les additions d'argent (concentration atomique de 135.10^{-6}) ne perturbent pas l'élimination des défauts ponctuels sauf, peut-être, dans le troisième stade de restauration. Par contre, la recristallisation est retardée par la présence de l'élément étranger.

B - Il était intéressant de comparer la guérison des défauts ponctuels crées dans l'aluminium très pur par laminage et par irradiation dans les neutrons rapides. La résistivité électrique d'un échantillon irradié dans l'azote liquide se restaure presque totalement au-dessous de la température ambiante en deux étapes principales (tableau XIII). La première (77-135°K) a une amplitude relativement faible qui diminue pour des doses d'irradiation croissantes. Le deuxième stade, de beaucoup le plus important avec un maximum sur les courbes dérivées vers 200-223°K, se subdivise en deux sous-stades qui se distinguent seulement pour une dose d'irradiation inférieure à quelques $10^{17} n/cm^2$. Malgré la différence de cinétique de restauration (qui est partiellement d'ordre 2), nous pensons que les imperfections qui guérissent dans ce domaine pourraient être rapprochées des défauts lacunaires identifiés au cours du troisième stade, après laminage dans l'hydrogène ou dans l'azote liquides. En effet, elles migrent avec la même énergie d'activation et sensiblement dans le même intervalle de température.

C - Les impuretés ont une influence importante sur la recristallisation, dernière étape d'élimination des défauts dans l'aluminium écroui. Nous avons essayé de préciser cette action, en introduisant dans le métal de petites quantités de cuivre, de magnésium, d'argent ou de vanadium (concentration atomique inférieure à 500.10^{-6}). Cette étude micrographique de l'évolution de la germination et de la croissance des cristaux dans la matrice écrouie, en fonction de la teneur en élément d'addition, a permis de définir deux domaines de concentration pour lesquels les processus sont différents :

a) alliages dilués

Pour chaque addition, il existe une concentration critique Co, au-dessous de laquelle l'impureté ne modifie pas de façon appréciable le processus de recristallisation. Les vitesses d'apparition et de croissance des cristaux peuvent être mesurées à basse température (14°C) et conduisent à des valeurs de l'énergie d'activation qui sont du même ordre de grandeur que dans le métal pur (13.100 cal/at.g pour la croissance).

b) alliages concentrés

Le métal ne recristallise plus à basse température, la vitesse d'apparition des cristaux est plus faible, leur vitesse de croissance est fortement ralentie et diminue d'autant plus que la concentration en soluté est plus forte. Par ailleurs, l'énergie d'activation pour la croissance des cristaux atteint des valeurs qui sont de l'ordre de l'énergie de diffusion en volume de l'impureté dans l'aluminium (33.000 cal/at.g pour les additions de cuivre et 37.000 cal/at.g pour celles de magnésium).

c) entre ces deux domaines, existe une zone de transition dont les caractéristiques peuvent être différentes suivant la nature de l'addition. On observe :

- soit une évolution continue qui se traduit par un ralentissement progressif de la germination et de la croissance des cristaux à une température

donnée. Au fur et à mesure que la teneur en élément d'addition augmente, la température de recristallisation s'élève et, simultanément, on obtient les valeurs croissantes pour les énergies d'activation correspondantes (cas des additions d'argent).

- soit une évolution apparemment discontinue du phénomène de recristallisation. L'influence des impuretés se manifeste en premier lieu par une diminution du nombre de germes sans que leur vitesse de croissance soit affectée. Ces cristaux, dont le nombre est restreint, présentent une orientation préférentielle par rapport à la matrice écrouie. Lorsque la teneur en soluté augmente, on ne peut plus observer la recristallisation à basse température et l'on passe brusquement dans le domaine des fortes concentrations, avec une discontinuité dans les valeurs de la vitesse de croissance et de l'énergie d'activation (cas des additions de cuivre et de magnésium).

Par ailleurs, nous avons montré qu'une addition de 61.10^{-6} atomes de vanadium ne perturbe pas de façon importante la recristallisation, contrairement aux éléments de transition chrome et fer, dont l'action se manifeste pour des teneurs beaucoup plus faibles.

Les résultats expérimentaux obtenus sur la vitesse de croissance des cristaux étaient susceptibles d'être comparés aux théories de Lücke et Cahn, proposées pour la migration d'un joint de grain retardé par les impuretés. Qualitativement, ces théories prévoient, pour une force motrice donnée, deux lois différentes de variation de la vitesse avec la concentration du soluté de part et d'autre d'une zone de transition. Ceci est en bon accord avec nos observations effectuées d'une part sur les alliages à "faible" teneur (concentration maximale de quelques parties par million à quelques dizaines de parties par million, suivant la nature de l'addition) et d'autre part sur les alliages à "forte" teneur (de quelques dizaines à quelques centaines de parties par million, suivant la nature de l'addition). Cependant, du point de vue quantitatif, la comparaison ne peut être poussée très loin, car les données sur la diffusion des impuretés dans l'aluminium et au voisinage d'un joint de grain ne sont pas jusqu'à présent connues avec suffisamment de précision.

RÉFÉRENCES

(1) T. BROOM et R.K. HAM - in Vacancies and other point defects in metals and alloys. Inst. of metals, monograph and report series 23 (1958).

(2) R.W. BALLUFI, J.S. KOEHLER et R.O. SIMMONS - in Recovery and Recrystallization of Metals. p. 1 Ed. L. Himmel.Interscience Publishers. New-York et Londres (1962).

(3) J. FRIEDEL - Les dislocations (1956) Gauthiers-Villars. Paris.

(4) F. SEITZ - Imperfections in nearly perfect Crystals (1952). J. Wiley and Sons. Londres et New-York.

(5) G. SAADA - Thèse Paris (1960). Métaux et Corrosion (1960) *35* 265-317.

(6) C. MESSAGER - Thèse Paris (1961). Mém. Sci. Rev. Met. (1961) *58* 357.

(7) S. WEISSMANN, T. IMURA et N. HOSOKAWA - in Recovery and Recrystallization of Metals. p. 241. Ed. L. Himmel.Interscience Publishers. New-York et Londres (1962)

(8) A.R.C. WESTWOOD et T. BROOM - Acta Met. (1957) *5* 77.

(9) A. SOSIN et J.S. KOEHLER - Phys. Rev. (1956) *101* 972.

(10) C. PANSERI, C. CERESARA et T. FEDERIGHI - Il Nuovo Cimento (1963) *29* 1224.

(11) K. LÜCKE et K. DETERT - Acta Met. (1957) *5* 628.

(12) K. LÜCKE ET H.P. STÜWE - in Recovery and Recrystallization of Metals. p. 171 Ed. L. Himmel.Interscience Publishers. New-York et Londres (1962).

(13) J.W. CAHN - Acta Met. (1962) *10* 789.

(14) O. DIMITROV - Thèse Paris (1960). Mém. Sci. Rev. Mét. (1960) *57* 787-852.

(15) O. DIMITROV et Ph. ALBERT - Mém. Sci. Rev. Mét. (1959) *56* 267.

(16) W.G. PFANN - J. of Metals (1952) 747.

(17) F. MONTARIOL, R. REICH, Ph. ALBERT et G. CHAUDRON - C.R. Acad. Sc. (1954) *238* 815.

(18) M. CARON - Thèse Paris (1955) Publ. Sci. Tech. Minis. de l'Air n° 328.

(19) F. MONTARIOL - Thèse Paris (1962). Métaux et Corrosion (1963) *38* 171.

(20) Ph. ALBERT - Nouvelles propriétés physiques et chimiques des métaux de très haute pureté. Colloque International du CNRS Paris (1959) 30.

(21) N. DESCHAMPS, A. LOEILLOT et Ph. ALBERT - C.R. Acad. Sc. (1962) *254* 682.

(22) G. REVEL et Ph. ALBERT- C.R. Acad. Sc. (1963) *257* 2650.

(23) E.B. WRIGHT et M.G. MELLON - Ind. Eng. Chem. Ed. Anal. (1957) *9* 251.

(24) H.W. WOOLEY, R.B. SCOTT, F.G. BRICKWEDDE - J. Research, N.B.S. (1948) *41* 379.

(25) D.K.C. Mc DONALD et K. MENDELSOHN - Proc. Roy. Soc. (1950) A *202* 103..

(26) M. WINTENBERGER - Thèse Paris (1957). Annales de Physique (1960) *5* 1185.

(27) C.S. TAYLOR, L.A. WILLEY, D.W. SMITH et J.D. EDWARDS - The Properties of high Purity Aluminium. Metals and Alloys (1938) *9* 189.

(28) Y. QUERE - Thèse Paris (1961). Rapport C.E.A. n° 2116 (1962) C.E.N. Saclay.

(29) F.R.VASSEL - Aluminium (Allemagne) (1957) *33* 78.

(30) O. DIMITROV et Ph. ALBERT - Mém. Sci. Rev. Métal. (1959) *56* 491.

(31) C. MESSAGER et O. DIMITROV - C.R. Acad. Sc. (1960) *251* 88.

(32) O. DIMITROV - C.R. Acad. Sc. (1958) *247* 2355.

(33) M. WINTENBERGER - C.R. Acad. Sc. (1957) *244* 2800.

(34) C.J. MEECHAN et J.A. BRINKMAN - Phys. Rev. (1956) *103* 1193.

(35) R. BULLOUGH et R.C. NEWMAN - Phil. Mag. (1962)*7* 529.

(36) R.M.J. COTTERILL - Phil. Mag. (1963) *8* 1937.

(37) L.M. CLAREBROUGH, M.E. HARGREAVES et M.H. LORETTO - Phil. Mag. (1961) *6* 807.

(38) S. YOSHIDA, T. KINO, M. KIRITANI, S. KABEMOTO, H. MAETA et Y. SHIMOMURA - J. of The Phys. Soc. Japan (1963) *18* supp. II 98.

(39) H.G. Van BUEREN - Imperfections in Crystals (1960) North Holland Publ. Company. Amsterdam.

(40) C. PANSERI et T. FEDERIGHI - Phil. Mag. (1958) *3* 1223.

(41) F.J. BRADSHAW et S. PEARSON - Phil. Mag. (1957) *2* 570.

(42) T. KINO, S. KABEMOTO et S. YOSHIDA - J. of the Phys. Soc. of Japan (1963) *18* supp. III 85.

(43) W. DESORBO et D. TURNBULL - Phys. Rev. (1959) *115* 560.

(44) M. DOYAMA et J.S.KOEHLER - Phys. Rev. (1964) *134* 2 A 522.

(45) R.O. SIMMONS et R.W. BALLUFI - Phys. Rev. (1960) *117* 52-62.

(46) R. FEDER et A.S. NOWICK - Phys. Rev. (1958) *109* 1959.

(47) W. DESORBO et D. TURNBULL - Acta Met. (1959) *7* 83.

(48) T.S. LUNDY et J.F. MURDOCK - J. of Appl. Phys. (1962) *33* 1671.

(49) J.J. SPOKAS et C.P. SLICHTER - Phys. Rev. (1959) *113* 1462.

(50) A.S. NOWICK - J. of Appl. Phys. (1951) *22* 1182.

(51) A. Van den BEUKEL - Acta Met. (1963) *11* 97.

(52) A.W. Mc REYNOLDS, W. AUGUSTYNIAK et M. Mc KEOWN - Phys. Rev. (1955) *98* 418.

(53) T.H. BLEWITT - Radiation Damage in Solids. Academic Press.New-York et Londres (1962) 630-716.

(54) S. CERESARA, R. FEDERIGHI, D. GELLI et F. PIERAGOSTINI - Il Nuovo Cimento (1963) *23* 1244.

(55) O. DIMITROV - C.R. Acad. Sc. (1959) *249* 265.

(56) C.FROIS et O. DIMITROV - C.R. Acad. Sc. (1961) *252* 1465.

(57) P.A. BECK et K. HU - Trans. AIME (1949) *185* 627.

(58) J.C. BLADE, J.W.H. CLARE et H.J. LAMB - J. Institute of Metals (1959-1960) *88* 365.

(59) J.E. BURKE et D. TURNBULL - Progress in metal Physics (1952) *3* 220.

(60) P. GORDON et R.A. VANDERMEER - Trans. AIME (1962) *224* 917.

(61) D. Mc LEAN - Grain Boundaries in Metals. Clarendon Press (1957) 124.

(62) C. FROIS et O. DIMITROV - C.R. Acad. Sc. (1963) *257* 139.

(63) K.T. AUST et J.W. RUTTER - Trans. AIME (1959) *259* 820.

(64) J.D. MURPHY - Acta Met. (1961) *9* 563.

(65) H. BÜCKLE - Z. Electrochem. (1943) *49* 789.

(66) R.M. BRICK et A. PHILLIPS - Trans. AIME (1937) *124* 331.

(67) T. HEUMANN et S. DITTRICH - Z. Electrochem. (1957) *61* 138.

(68) E. BONJOUR, C. FROIS et O. DIMITROV - C.R. Acad. Sc. (1964) *259* 4027.

(69) A. BEERWALD - Z. Electrochem. (1939) *45* 789.

(70) R.F. MEHL, F.N. RHINES et K.A. Von den STEINEN – Métals and Alloys (1941) *13* 41.

TABLE DES MATIÈRES

Pages

INTRODUCTION 9

CHAPITRE I : CARACTERISTIQUES DES ALUMINIUMS ETUDIES MESURE DE LA RESISTIVITE ELECTRIQUE A TRES BASSE TEMPERATURE 11

1/ Préparation de l'aluminium très pur et de ses alliages 11

a) purification de l'aluminium par fusion de zone 11

b) préparation des alliages à faible teneur en élément d'addition 13

c) dosage de l élément d addition (cuivre, argent, magnésium, vanadium) dans les alliages 14

2/ Mesures de résistivité électrique aux basses températures.... 15

a) principe des mesures 15

b) techniques de mesure des très faibles résistances 16
- méthode d'amplification de la chute de potentiel 16
- mesures au pont double de Thomson 16

3/ Influence d'un élément étranger en solution solide dans le réseau sur la résistivité électrique de l'aluminium 19

CHAPITRE II : ELIMINATION DES DEFAUTS CREES PAR LAMINAGE A TRES BASSE TEMPERATURE 23

1/ Conditions expérimentales de laminage et de recuit à basse température 23

a) laminage dans l'azote liquide 23

b) laminage dans l'hydrogène liquide 24

c) méthodes de recuit à basse température 24

2/ Résultats expérimentaux du laminage dans l'azote liquide 25

3/ Résultats expérimentaux du laminage dans l'hydrogène liquide .. 30

Pages

a) comparaison de l'influence d'un écrouissage à 77°K et à 20,3°K sur la création et l'élimination des défauts 30

b) détermination de l'énergie d'activation des différents stades de restauration 32

c) étude des courbes de recuits isothermes 34

4/ Densité des dislocations introduites par écrouissage dans l'azote et dans l'hydrogène liquides 38

5/ Influence des impuretés sur le processus de restauration 40

6/ Interprétation et discussion des résultats 42

CHAPITRE III : DEFAUTS PRODUITS PAR IRRADIATION DANS LES NEUTRONS RAPIDES A LA TEMPERATURE DE L'AZOTE LIQUIDE 45

1/ Conditions expérimentales d'irradiation et de mesures 45

2/ Restauration de la résistivité électrique de l'aluminium irradié .. 46

a) recuits isochrones 46

b) énergie d'activation des différents processus de restauration 48

c) recuits isothermes 48

3/ Interprétation et discussion des résultats 51

CHAPITRE IV : INFLUENCE D'ELEMENTS D'ADDITION EN SOLUTION SOLIDE DANS L'ALUMINIUM SUR LA RECRISTALLISATION 53

1/ Conditions d'étude de la recristallisation 53

2/ Etude micrographique de la recristallisation 56

a) additions de cuivre et de magnésium 56

b) additions d'argent 62

c) addition de vanadium 65

3/ Comparaison des résultats expérimentaux avec les théories sur la migration d'un joint de grain 66

a) théorie de Lücke et Detert 66

b) théorie de Cahn 72

CONCLUSIONS 77

REFERENCES 81

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

"INFLUENCE DES DEFAUTS DE STRUCTURE ET DE LA PRECIPITATION SUR LA TRANSITION ETAT NORMAL-ETAT SUPRACONDUCTEUR".

Vu et approuvé :
Paris, le 26 Février 1965
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
M. ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer,
Le Recteur de l'Académie de Paris,
J. ROCHE

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN
Ouvrages scientifiques
TYPO-OFFSET
GAP (Hautes-Alpes)

Dépôt légal n° 90
1965